



# GFECI 2023

27-30 mars 2023  
Biarritz

## Réunion annuelle du Groupe Français d'Etudes des Composés d'Insertion

### LIVRE DES RÉSUMÉS



Société Chimique de France  
Aquitaine



Clean. Engineering. Expertise.



Hi-Tech Detection Systems



Institut de chimie de la matière condensée de bordeaux





**BIENVENUE A LA REUNION ANNUELLE DU GROUPE FRANÇAIS D'ETUDES  
DES COMPOSES D'INSERTION 2023 !**

Les journées annuelles du GFECI se déroulent tous les ans sur trois jours au mois de mars depuis plus de 25 ans. Elles sont organisées partout en France, au gré de la localisation géographique des laboratoires organisateurs. Elles sont devenues un rendez-vous incontournable pour la communauté des chimistes et des physiciens français travaillant sur l'étude des composés d'insertion, notamment pour les jeunes chercheurs, doctorants et post-doctorants, qui présentent souvent pour la première fois les résultats de leurs travaux de recherche devant des experts du domaine.

L'édition 2023 de la réunion annuelle du GFECI est organisée par l'Institut de la Chimie de la Matière Condensée (ICMCB) et a lieu au Village vacances VTF "Le Domaine de Françon" du lundi 27 au jeudi 30 mars 2023. Le Comité d'Organisation tient à remercier tous les doctorants, post-doctorants et permanents qui ont choisi de participer à cette nouvelle édition du GFECI. Nous remercions également les organismes et sociétés qui, par leur soutien, ont rendu possible l'organisation de cette manifestation.

Le comité d'organisation GFECI2023,

Dany Carlier, Université de Bordeaux, ICMCB  
Virginie Cosserson Da Costa, Université de Bordeaux, ICMCB  
Marie Guignard, Université de Bordeaux, ICMCB  
Frédéric Le Cras, Université de Bordeaux, ICMCB  
Jacob Olchowka, Université de Bordeaux, ICMCB

**Bureau du GFECI**

Claire Hérold, Université de Lorraine, IJL (Présidente)  
Nicolas Dupré, Université de Nantes, IMN (Vice-Président)  
Marie Guignard, Université de Bordeaux, ICMCB (Trésorière)  
Nicolas Louvain, Université de Montpellier, ICGM (Secrétaire)  
Rita Baddour-Hadjean, Université Paris-Est Créteil, ICMPE  
Guillaume Rogez, Université de Strasbourg, IPCMS





## HOMMAGE A NOTRE COLLEGUE BRIGITTE PECQUENARD

Notre collègue et amie Brigitte est décédée le dimanche 18 septembre 2022 des suites d'une longue maladie. Professeure à l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie, Biologie et Physique de Bordeaux INP, Brigitte a mené ses recherches depuis 1998 à l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux dans le groupe « Energie : Matériaux et Batteries ». Durant ces six dernières années Brigitte s'est battue avec courage et pudeur contre la maladie, poursuivant sans relâche son travail d'enseignante et de scientifique. Elle a continué à insuffler son énergie et ses valeurs tout au long de ces années, car elle aimait passionnément ce qu'elle faisait. A titre d'exemple, Brigitte s'est profondément investie dans la formation d'Ingénieurs par alternance Matériaux à l'ENSCBP dont elle a été la responsable ; elle a ainsi formé des générations d'ingénieurs aujourd'hui en postes dans différents secteurs industriels en France ou à l'étranger (aéronautique et spatial, microélectronique, automobile, etc.). En ce qui concerne ses activités de recherche, Brigitte a acquis une reconnaissance nationale et internationale pour son expertise dans le domaine des couches minces, des conducteurs ioniques et microbatteries tout solide, notamment pour des applications dans les domaines de l'électronique et du médical. Notre laboratoire et la communauté des matériaux pour le stockage électrochimique de l'énergie et plus largement celle des chimistes des matériaux perdent une collègue, une amie, une enseignante et une scientifique de grande valeur.



Cyril Aymonier, Directeur, au nom de l'ensemble du personnel de l'ICMCB

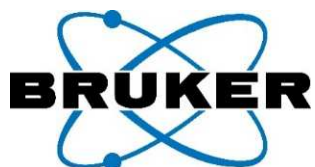




## SPONSORS



## EXPOSANTS







## PROGRAMME

### LUNDI 27 MARS

17 :00 Accueil des participants

**20:00 Dîner sur place**

### MARDI 28 MARS

8 :30 **Introduction**

8:40 **Communication Invitée 1 : Elodie SALAGER (CEMHTI, Orléans)**  
*Nuclear Magnetic Resonance in the study of insertion compounds for electrochemical energy storage*

9:20 O1 - Jean-Claude BADOT (IRCP, Paris)  
*Interest of Broadband Dielectric Spectroscopy to Characterize Battery Materials: An Overview*

9:40 O2 - Benjamin MERCIER-GUYON (LEPMI, Grenoble)  
*Analyse multi-techniques, corrélation entre ultrasons et diffraction des rayons x sur des cellules commerciales*

10:00 O3 - Rita BADDOUR-HADJEAN (ICMPE, Thiais)  
*Mécanisme redox et diagnostic d'autodécharge de la cathode  $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$  révélés par spectroscopie Raman*

**10:20 Pause-café**

11:00 O4 - Varun KUMAR (IPCMS, Strasbourg)  
*Incorporation of N-salicylidene aniline molecules into cobalt and zinc layered simple hydroxides*

11:20 O5 - Julien SARMET (ICCF, Clermont-Ferrand)  
*Matériaux lamellaires hybrides organique-inorganique pour dispositifs avancés de l'énergie*

11:40 O6 - Guillaume ZERBIB (ICCF, Clermont-Ferrand)  
*Hydroxydes Doubles Lamellaires (HDL) luminescents pour des applications dans des dispositifs à LEDs*

12:00 O7 - Patrick GERLACH (IMN, Nantes)  
*Intercalated Organic Redox-active Anions for Enhanced Capacity of Layered Double Hydroxides*

**12:20 Déjeuner sur place**

14:00 **Communication Invitée 2 : Matthieu SAUBANERE (ICGM, Montpellier)**  
*Titre à venir ...*

14:40 O8 - Thibaut JOUSSEAUME (CEA IRIG, Grenoble)  
*A single structural mechanism for Ni-rich layered materials*

15:00 O9 - Olivier CROSNIER (IMN, Nantes)  
 *$\text{Ag}_{1-3x}\text{La}_x\text{NbO}_3$  : un matériau modèle pour les batteries de puissance*

15:20 O10 - Oumaima HATIM (ICGM, Montpellier)  
*Surface protection by atomic layer fluorination of cathode materials*

**15:40 Pause-café**

16:20 O11 - Armando AVILA CARDENAS (ICGM, Montpellier)  
*Investigating the  $\text{Li}^+$  kinetics in  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  alloy electrode materials for LIBs*

- 16:40 O12 - Cédric HAON (CEA LITEN, Grenoble)  
*Nanoparticules silicium-carbone pour batteries Li-ion à haute densité d'énergie*
- 17:00 O13 - Boluwatife IGBAROOOLA (IMN, Nantes)  
*Confinement of Highly Concentrated Phosphonium-Based Ionic Liquid in a Polymeric Host Network*

17:20 **Communication flash posters**

18 :00 **Session poster**

**20:00 Dîner sur place**

## MERCREDI 29 MARS

8:40 **Communication invitée 3 : Laurent CARIO (IMN, Nantes)**  
***Redox anionique et topochimie dans les composés (oxy)chalcogénures***

9:20 O14 - Eunice MUMBA MPANGA (ICGM, Montpellier)  
*Alkali shuffling in honeycomb layered oxides*

9:40 O15 - Quentin DEVILLE (ICMCB, Bordeaux)  
*A study of fluorine impact on the structure and electrochemical behaviour of Lithium rich – Manganese – Niobium Oxyfluorides disordered rocksalts type materials as positive electrodes for Li-ion battery*

10:00 O16 - Armance SAGOT (CRISMAT, Caen)  
*Nouveaux matériaux d'électrodes positives pour batteries K-ions*

**10:20 Pause-café**

11:00 O17 - Jesus Alberto BARRERAS URUCHURTU (IMN, Nantes)  
*Electrode fabrication for lithium-ion batteries for electric vehicle application via a dry process*

11:20 O18 - Matheus LEAL DE SOUZA (LRCS, Amiens)  
*Analyse de l'évolution des courbes électrochimiques pour suivre les mécanismes de dégradation des batteries Li-ion*

11:40 O19 - Maxime SORRIAUX (PHENIX, Paris)  
*Rechargeable high energy density Aluminium ion-batteries: structural defect engineering*

12:00 O20 - Aiman JRONDI (IEMN, Lille)  
*Influence des conditions de dépôt par pulvérisation cathodique sur des films minces de nitrure de métaux de transition (MoN, VN)*

**12:20 Déjeuner sur place**

**14:00 Après-midi libre**

17:20 O21 - William BERTHOU (CEA CTREG DNAQ, Bordeaux)  
*Synthèse combinatoire & High Throughput Screening: une application aux conducteurs ioniques amorphes type LiPO(N)*

17:40 O22 - Adrien FAUCHIER MAGNAN (LEPMI, Grenoble)  
*Effect of pressure and time on the properties of amorphous electrolytes*

18:00 O23 - Rafael BIANCHINI NUERNBERG (ICGM, Montpellier)  
*Effect of the compaction pressure on the electrochemical behavior of Li-powder anodes*

18:20 O24 - Lucas TRASSART (LEPMI, Grenoble)  
*Le rôle du liant dans l'ingénierie des électrolytes solides de type thiosulfate*

19 :00 **Assemblée générale du GFECI**

**20:00 Dîner de gala sur place**

## JEUDI 30 MARS

8:30 **Communication invitée 4 : Camélia MATEI GHIMBEU (IS2M, Mulhouse)**  
*Hard carbon materials for sodium ion batteries: status and challenges*

9:20 O25 - Pascale CHENEVIER (CEA IRIG, Grenoble)  
*Low-cost tin compounds as seeds for the growth of silicon nanowires-graphite anode composites*

9:40 O26 - Claire HEROLD (IJL, Nancy)  
*Analogies structurales et chimiques des composés d'intercalation du graphite à base de strontium ou de baryum obtenus en milieu sels fondus*

10:00 O27 - Lucie SPEYER (IJL, Nancy)  
*Carbones durs à porosité contrôlée pour les électrodes de batteries sodium-ion*

**10:20 Pause-café**

11:00 O28 - Tassadit OUANECHÉ (LRCS, Amiens)  
*Evaluation de la régénération de  $\text{LiFePO}_4$  par lithiation directe*

11:20 O29 - Jean-Baptiste GUY (CEA LITEN, Grenoble)  
*Influence du procédé de fabrication d'électrodes de batterie sur les caractéristiques d'électrodes et les performances électrochimiques*

11:40 O30 - Célia DOUBLET (LEPMI, Grenoble)  
*Investigating  $\text{LiFePO}_4$  electrode degradation in water-in-salt electrolyte*

12:20 **Conclusion et remise de prix**

**12:20 Déjeuner sur place**

14 :00 **Départ des participants**



—— **Conférenciers invités** ——



## Nuclear Magnetic Resonance in the study of insertion compounds for electrochemical energy storage

Ludivine Afonso de Araujo<sup>a,b,c</sup>, Khashayar Bagheri<sup>a,c</sup>, Erwan Chesneau<sup>a,c</sup>, Vincent Sarouk-Kanian<sup>a,c</sup>, David Sicsic<sup>b,c</sup>, Michaël Deschamps<sup>a,c</sup>, Elodie Salager<sup>a,c</sup>

<sup>a</sup> CNRS-CEMHTI UPR3079

1D avenue de la recherche scientifique, 45071 Orleans Cedex 2

<sup>b</sup> Renault, DEA-IR

Technocentre Renault, 1 place Georges Besse, 78280 Guyancourt

<sup>c</sup> Réseau sur le Stockage Electrochimique de l'Énergie (RS2E) CNRS FR3459

15 Rue Baudelocque, 80039 Amiens Cedex

Nuclear Magnetic Resonance (NMR) is a versatile technique for studying materials and devices, with an extreme sensitivity to the chemical environment and electronic structure. I will illustrate through personal examples the multiple facets of NMR for studying insertion compounds, in the context of electrochemical energy storage.

A first powerful facet of NMR is the high sensitivity of the chemical shifts to the structure and the combination of first principle calculations of the shifts to link structure and shifts in the solid-state. We applied this approach recently with *ex situ* solid-state NMR and periodic DFT calculations of the chemical shifts to validate the structure of a mixed Li and Na positive electrode,  $\text{Na}_{1.5}\text{Li}_{0.5}\text{TiS}_3$ . In addition the atomic selectivity of NMR was exploited to identify the (de)inserting cations when charging and discharging in a battery [1].

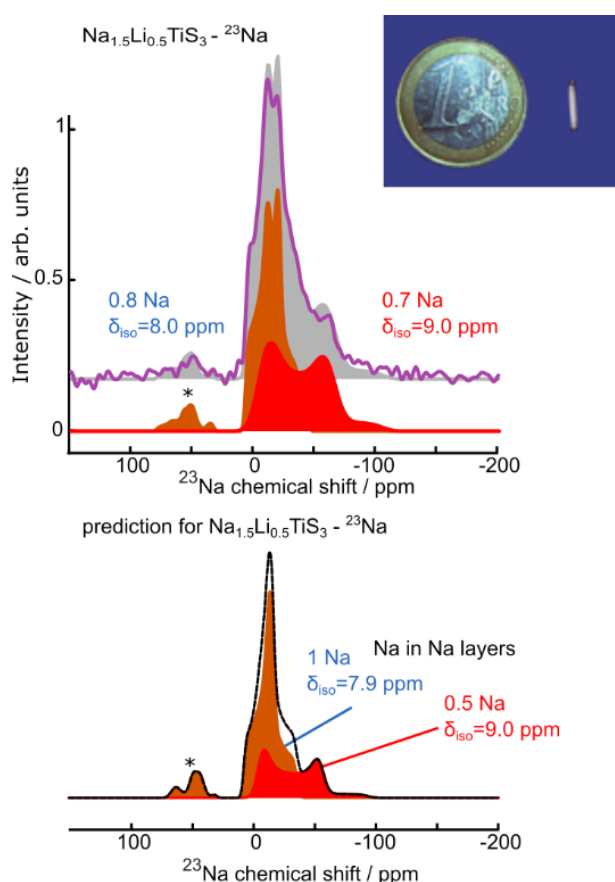


Figure 1 : (a) Experimental  $^{23}\text{Na}$  MAS-NMR spectrum with fit (top) and (bottom) DFT-predicted spectrum of  $\text{Na}_{1.5}\text{Li}_{0.5}\text{TiS}_3$

Another great aspect of NMR is the potential to study full batteries when they are functioning (*in situ*) to follow in real time the formation of short-lived species or metastable states. We developed specific setups to study the kinetic limitations in (dis)charging batteries by correlating the electrochemical data with the NMR data of the entire battery. I will present our recent study for fast charge and low temperature in batteries made with commercial  $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$  and graphite [2], as well as our developments to use spatial localization, as in MRI, to identify limitations in thick and dense electrodes [3,4]. I will finish with recent work

regarding the potentialities of the signal of the liquid electrolyte to follow the insertion state of the positive electrode in Li-ion batteries [5].

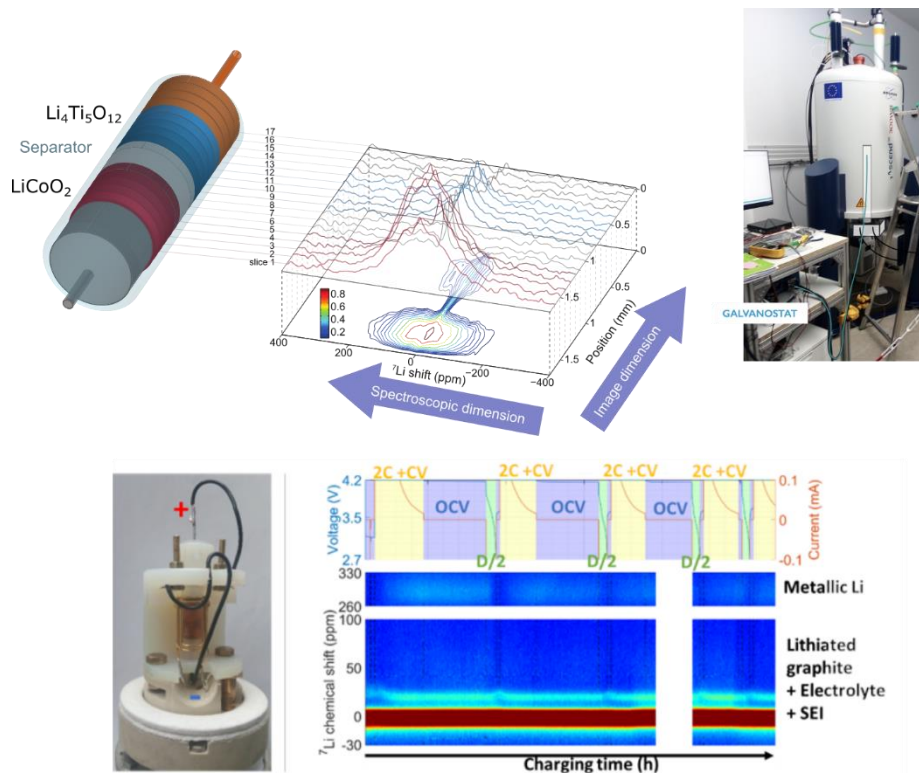


Figure 2 : (top) Localized  $^7\text{Li}$  in situ NMR spectra of four slices in each electrode of a  $\text{LiCoO}_2/\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  battery and (bottom) detection of metallic Li plating in the  $^7\text{Li}$  operando NMR spectra of an NMC622/graphite battery.

Références :

- [1] B.T. Leube, E. Salager, E. Chesneau, G. Rousse, H. Vezin, A.M. Abakumov, J.-M. Tarascon, Chem. Mater. 34 (2022) 2382.
- [2] L. Afonso de Araujo, E. Salager, V. Sarou-Kanian, D. Sicsic, M. Deschamps, submitted.
- [3] M. Tang, V. Sarou-Kanian, P. Melin, J.-B. Leriche, M. Ménétrier, J.-M. Tarascon, M. Deschamps, E. Salager, Nat Commun. 7 (2016) 13284.
- [4] C.-E. Dutoit, M. Tang, V. Sarou-Kanian, P. Melin, J.-M. Tarascon, M. Deschamps, E. Salager, Manuscript in Preparation.
- [5] K. Bagheri, M. Deschamps, E. Salager, Manuscript in Preparation.



## **Vieillessement et développement de stress et contraintes mécaniques dans les matériaux d'électrodes pour batteries Li-ion lors de cycles électrochimiques.**

Matthieu Saubanère <sup>a</sup>

<sup>a</sup> ICGM, Université de Montpellier, CNRS, ENSCM, Montpellier

Dans cette présentation, nous discuterons de la formation de stress et contraintes mécaniques au cours des cycles électrochimiques dans les matériaux d'électrodes positives pour les batteries Li-ion. Via l'utilisation du calcul DFT, l'amplitude et le caractère iso/anisotrope des contraintes et déformations dans les matériaux seront liés aux mécanismes de dégradation tels que les transitions de phase layered/spinelle et la formation de fissures et crack. L'impact de la structure cristalline, des liaisons chimiques et de la stoechiométrie sur la formation des contraintes mécaniques sera évalué afin de développer des stratégies d'amélioration du vieillissement des matériaux.



## **Redox anionique et topochimie dans les composés (oxy)chalcogénures**

Laurent Cario<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Institut des Matériaux de Nantes Jean Rouxel, IMN

<sup>a</sup> Nantes Université, CNRS, F-44000 Nantes, France

Les composés lamellaires de métaux de transition sont des matériaux très étudiés en raison de leurs propriétés électroniques et magnétiques non conventionnelles. Une recherche intense porte sur la conception raisonnée de ce type de matériaux en s'appuyant soit sur des techniques de prédiction structurale soit sur des techniques de chimie douce dites topochimiques. Les réactions topochimiques, qui permettent d'intercaler ou désintercaler des ions de matériaux hôtes tout en conservant leurs structures, constituent en effet l'une des méthodes les plus efficaces pour concevoir des matériaux lamellaires métastables. Au cours des dernières décennies, les réactions topochimiques reposant sur l'activité redox des cations ont été largement étudiées. A l'inverse les réactions topochimiques basées sur l'activité redox des anions ont été beaucoup moins explorées. Cet exposé donnera un aperçu des premières études démontrant l'activité redox des anions notamment chalcogénures. Il montrera ensuite comment l'intercalation topochimique basée sur l'activité redox des anions peut être utilisée pour concevoir des matériaux (oxy)chalcogénures lamellaires présentant des propriétés et/ou des fonctionnalités intéressantes.



## Hard carbon materials for sodium ion batteries: status and challenges

Camélia Matei Ghimbeu<sup>a,b,c</sup>

<sup>a</sup>Université de Haute-Alsace, Institut de Science des Matériaux de Mulhouse (IS2M),  
CNRS UMR 7361, F-68100 Mulhouse, France

<sup>b</sup>Université de Strasbourg, F-67081 Strasbourg, France

<sup>c</sup>Réseau sur le Stockage Electrochimique de l'Energie (RS2E), HUB de l'Energie,  
FR CNRS 3459, 80039 Amiens Cedex, France.

The continuous increase in demand for lithium ion batteries (LIBs) is foreseen to lead to the depletion of Li and other battery components (Co, graphite). Therefore, the development of other energy storage systems, in particular, sodium ion batteries (SIBs), has emerged as a promising alternative due to the availability of sodium and its lower price. Among the materials used as anodes in SIBs, hard carbon (HC) proved to be efficient for Na-ion insertion-extraction, owing to its disordered structure containing pseudo-graphitic layers with large interlayer distance, defects, and porosity.

Hard carbons are generally obtained by simple pyrolysis of various precursors, although more sophisticated synthesis pathways have been reported as well. Sustainable precursors (biomass and biopolymers) were widely explored, and the obtained hard carbons showed distinct physico-chemical and electrochemical performance. The first part of this work aims to provide a general overview of the impact of synthesis conditions (temperature, precursors, etc.) on hard carbon properties (porosity, surface chemistry, morphology, and structure) [1-2]. The results obtained are compared to those in the literature and several interesting observations could be made [3]. The pyrolysis temperature greatly diminished the specific surface area, interlayer spacing, number of functional groups, and active sites. Moreover, the precursor chemical and macromolecular composition also influenced the HC properties. Specific morphologies (spheres, fibres, etc.) could also be designed by using either synthetic polymers or/and synthesis pathways (polymerization, hydrothermal carbonization, electrospinning etc.).

Control over material properties and their in-depth characterisation allowed us to demonstrate several insightful relationships between HC properties and performance (initial Coulombic efficiency (iCE), capacity, and stability during cycling) [4,5]. In particular, a linear dependence of the iCE on the specific surface area was determined as well as between the reversible capacity and the graphic interlayer space. Other correlations were related to the HC properties required for the real-life application of these materials, i.e. the tapped density and the porosity of the electrode after calendaring. Such properties were found to be affected by the structure and morphology of the material. The assembly of these results provided a better understanding of the required HC properties to deliver good performance in Na-ion half-cells. Therefore, the best materials exhibit an iCE as high as 92%, a specific capacity of more than 300 mA h<sup>-1</sup>, and a stable cycling behaviour for ~ 100 cycles [5]. By optimizing the electrode formulation (binder type, carbon type and conductive additive), we could show that it is possible to use eco-friendly binders processed in water without scarifying the performance, i.e., iCE 83% and 330 mA h<sup>-1</sup> [6].

The sodium storage mechanism in hard carbon remains still poorly understood. In several works we attempt to provide new insight in this direction [4, 7]. In particular, we could link the plateau capacity with the insertion of Na ions between the graphene layers and confirm such correlation by *in situ* X-ray diffraction. The sloping capacity was correlated with the adsorption of Na<sup>+</sup> on HC porosity and active sites. Therefore, a mechanism based on “adsorption-insertion” could be underlined. Furthermore, the extension of this mechanism to a more complex mechanism was proposed, involving the “adsorption - insertion - filling” of Na<sup>+</sup> in HC materials heated at very high temperature (up to 2800°C).

Further developments and perspectives on HC for NIBs will be provided along with challenging aspects.

## Références

- [1] CM Ghimbeu, B Zhang, AM de Yuso, B Réty, JM Tarascon, *Carbon* 153 (2019) 634
- [2] J Conder, C Vaultot, C Marino, C Villevieille, CM Ghimbeu, *ACS Appl Energ Mater* 2 (2019) 4841
- [3] CMS Rios, A Beda, L Simonin, C Ghimbeu, *Na-ion Batteries* (2021) 101
- [4] CM Ghimbeu, J Górká, V Simone, L Simonin, S Martinet, C Vix-Guterl, *NanoEnergy*, 44 (2018) 327
- [5] A Beda, F Rabuel, M Morcrette, PL Taberna, P Simon, CM Ghimbeu, *J Mater Chem A* 9 (2021) 1743
- [6] J Conder, C Villevieille, J-M Le Meins, CM Ghimbeu, *ACS Appl. Energy Mater.* 5 (2022), 12373
- [7] A Beda, C Villevieille, PL Taberna, P Simon, CM Ghimbeu, *J Mater Chem A* 8, 5558
- [8] B Zhang, CM Ghimbeu, C Laberty, C Vix-Guterl, J Tarascon, *Adv Energy Mater* 6, 1501588

— **Communications orales** —





## **Interest of Broadband Dielectric Spectroscopy to Characterize Battery Materials: An Overview**

Jean-Claude Badot<sup>a</sup>, Olivier Dubrunfaut<sup>b</sup>, Bernard Lestriez<sup>c</sup>, Loïc Assaud<sup>d</sup>, Sylvain Franger<sup>d</sup>

<sup>a</sup> Chimie ParisTech, PSL Research University, CNRS, Institut de Recherche de Chimie Paris

<sup>a</sup> 11 rue Pierre et Marie Curie, 75005 Paris, France

<sup>b</sup> Group of electrical engineering-Paris, CentraleSupélec, Université Paris-Saclay

<sup>b</sup> 11 rue Joliot-Curie, 91192 Gif-sur-Yvette, France

<sup>c</sup> Institut des Matériaux de Nantes Jean Rouxel, UMR CNRS 6502, Nantes Université

<sup>c</sup> 2 rue de la Houssinière, BP32229, 44322 Nantes, France

<sup>d</sup> ICMMO ERIEE, Université Paris-Saclay, UMR CNRS 8182

<sup>d</sup> 17 avenue des sciences, 91400 Orsay, France

Dielectric spectroscopy covers a very wide range of frequencies from  $10^{-6}$  Hz to  $10^{13}$  Hz. However, no device can cover this very wide band of frequencies. Technological constraints impose us to use various experimental devices.

The lowest frequency domain ( $10^{-6}$  to  $10^7$  Hz) is that of impedance spectroscopy (IS) (1), the principle of which is the measurement of frequency dependent impedance  $Z$ , thus of the resistivity  $\rho$  and conductivity  $\sigma$ . However, the complex permittivity  $\varepsilon$  can be determined from  $Z$ , which permits to evidence for example dielectric relaxations due to slow motions of polymer chains. Moreover, it is called electrochemical impedance spectroscopy (EIS) when applied to electrochemical cells (e.g. interfacial phenomena in batteries). The data are modeled using analogy with equivalent electrical circuits, which are chosen according to the nature of the electrochemical models.

The highest frequency domain ( $10^{11}$  to  $10^{13}$  Hz) corresponds to that of terahertz spectroscopy (THz spectroscopy) which is carried out by a set of non-contact techniques. It is an intermediate frequency range between that of microwaves and infrared. This technique permits the measure of complex conductivity  $\sigma$  (i.e. short-range conductivity) and permittivity  $\varepsilon$  of conducting materials (e.g. nanomaterials, graphene, carbon nanotubes, highly doped semiconductors, ...) (2).

The intermediate frequency range ( $10^2$  to  $10^{10}$  Hz) is what we call broadband dielectric spectroscopy (BDS) which probes complex permittivity  $\varepsilon$ , conductivity  $\sigma$  and resistivity  $\rho$  from low to microwave frequencies (3). As we can notice, there is an overlap in frequency between EIS and BDS. It is therefore possible to compare data of EIS and BDS in overlapping frequencies ( $10^2$  to  $10^7$  Hz). BDS highlights charge transport at different scales of the architecture of materials (for example, compacted powders or thin layers) from interatomic distances to macroscopic sizes (those of the EIS).

The decomposition of the spectra highlights dielectric relaxations due to the dynamic responses of the different types of electric polarizations generated by charge carriers (ions and electrons) displacements appearing from macroscopic sizes to interatomic distances (Figure 1). The different polarizations (apart from that due to local movements) only exist through the presence of resistive and capacitive junctions creating space charges at different scales (inter-particles, inter-agglomerates, ...) (Figure 1).

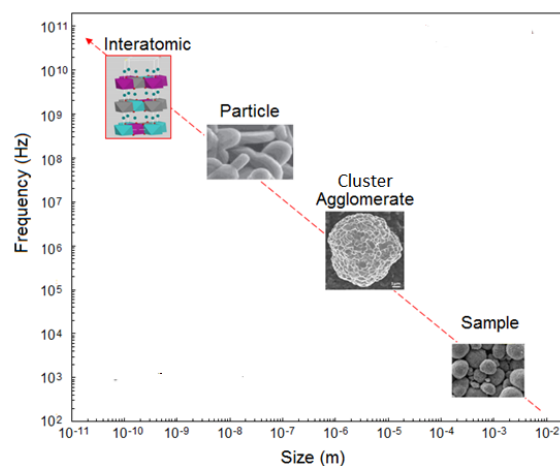


Figure 1 : Multiscale description of the electronic transport properties by BDS : influence of the interfaces

BDS from 10<sup>2</sup> to 10<sup>10</sup> Hz is a technique, which gives a fundamental overview of the electrical conduction properties at all scales of materials before their integration into a real battery (4, 5).

References:

- (1) E. Barsoukov, and J. Ross Mac Donald. Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications (1987) Wiley.
- (2) M.C. Beard, G.M. Turner, and C.A. Schmuttenmaer. *J. Phys. Chem. B*, 106 (2002) 7146.
- (3) N.E Belhadj-Tahar and A. Fourier-Lamer. *IEEE Trans. Microwave Theory Tech.*, 34 (1986) 346.
- (4) K.A. Seid, J.C. Badot, C. Perca, O. Dubrunfaut, P. Soudan, D. Guyomard and B. Lestriez. *Adv. Energy Mater.*, 5 (2015) 1.
- (5) A. Agrawal, O. Dubrunfaut, L. Assaud, S. Franger, B. Lestriez. J. C. Badot, *J. Phys. Chem. C*, 125 (2021) 17629.

## Analyse multi-techniques, corrélation entre ultrasons et diffraction des rayons x sur des cellules commerciales

Benjamin Mercier-Guyon<sup>a</sup>, Corentin Renais<sup>a</sup>, Maxime Servajon<sup>a</sup>, Morian Sonnet<sup>b</sup>, David Wasylowski<sup>b</sup>, Sandrine Lyonard<sup>c</sup> & Claire Villevieille<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Univ. Grenoble Alpes, Univ. Savoie Mont Blanc, CNRS, Grenoble INP, LEPMI, 38000 Grenoble, France

<sup>b</sup> Chair for Electrochemical Energy Conversion and Storage Systems, Institute for Power Electronics and Electrical Drives (ISEA), RWTH Aachen University, Jägerstrasse 17-19, 52066 Aachen, Germany

<sup>c</sup> Université Grenoble Alpes, CEA, CNRS, IRIG, SyMMES, Grenoble, France

Les batteries Li-ion dominant actuellement le marché des systèmes électrochimiques mais souffrent toujours de problèmes de vieillissement. Pouvoir déterminer l'état de santé (*State of Heal*, SOH) des batteries lors de leurs vieillissements apparaît comme un point critique<sup>1</sup> pour assurer la sécurité des utilisateurs et, si nécessaire écarter/déconnecter les cellules d'un pack dont l'état de santé ne serait plus satisfaisant.

De très nombreuses études sur le vieillissement des matériaux de batterie ont déjà été menées, via une multitude de techniques, notamment en ayant recours aux grands instruments. Ces analyses, extrêmement précises permettent un suivi *operando* des mécanismes de dégradation mais sont très longues et lourdes à mettre en place<sup>2-3</sup> et malheureusement, elles ne peuvent pas être implémentées dans un BMS (*Battery Management System*).

L'utilisation de la technologie ultrason, largement employée jusqu'ici dans de nombreux milieux industriels comme par exemple le nucléaire<sup>4</sup> ou encore le médical<sup>5</sup>, présente un grand nombre d'avantages. Ces types de capteurs sont simples à mettre en œuvre, peu coûteux, et permettent des mesures de manière non destructives & *operando*. Ils pourraient permettre un suivi de la batterie « *in vivo* » et prévenir d'un vieillissement prématuré en communiquant des informations vitales au BMS. Toutefois, il est difficile de savoir ce que peut détecter un capteur ultrasons dans une batterie mais aussi s'ils peuvent déterminer/reconnaître l'état de vieillissement d'une batterie et surtout si les résultats obtenus peuvent être reliés à des évolutions structurales ou morphologiques.

Dès lors, l'objectif de l'étude est de corréler l'analyse des signaux ultrasons avec des mesures en diffraction des rayons X au synchrotron (ligne BM02 à l'ESRF) en mode *operando* en fonction de l'électrochimie.

Pour ce faire, une cellule commerciale composée de multiples électrodes de  $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$  (NMC 622) versus graphite (*Z-stacking*) a été équipée d'un émetteur-récepteur ultrason (Figure 1). Des diffractogrammes de rayons X sont alors acquis à plusieurs vitesses de cyclage mais aussi pendant des périodes de relaxation. Le but étant de corréler les évolutions structurales en fonction de la vitesse de charge/décharge et en fonction du signal des ultrasons.

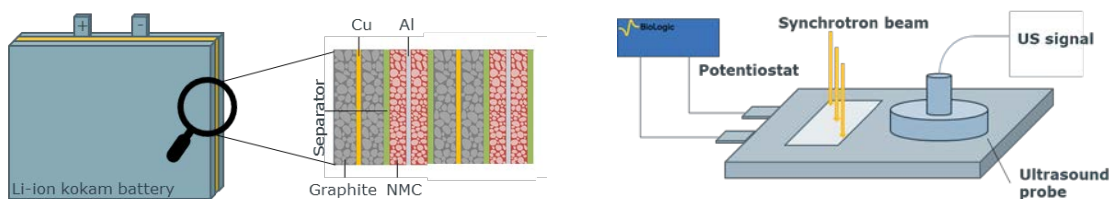


Figure 1 : Présentation de la cellule et de l'instrumentation utilisées pour les mesures

Après nous être assurés qu'il n'y a pas de *beam damage* sur l'échantillon, nous avons pu suivre l'évolution de la position des deux principales réflexions des matériaux : la (003) du NMC et la (002) du graphite et ce, en fonction du taux de lithiation (SOC) (Figure 2a).

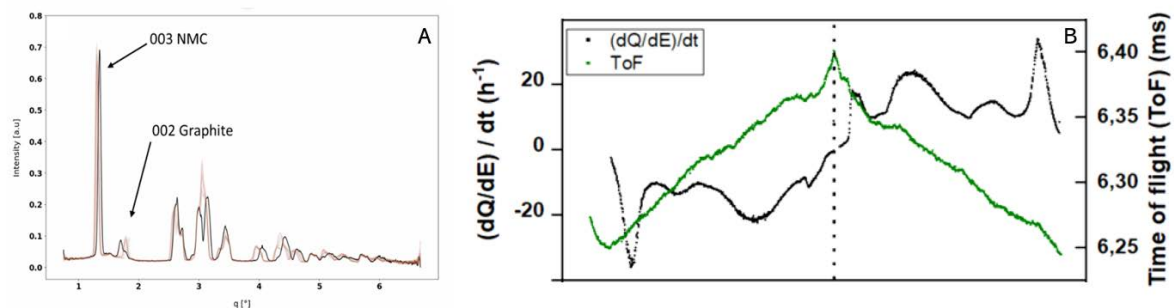


Figure 2 : a) Diffractogramme des rayons X acquis sur la cellule complète ; b) Corrélation entre le signal électrochimique (dérivée de la courbe galvanostatique) et le signal ultrason.

Ainsi, en reportant sur un même graphique la dérivée de la courbe d'électrochimie, le temps de vol (*Time of Flight*, ToF) des ultrasons (Figure 2b) et la position des pics de diffraction du graphite et de la NMC<sup>6-7</sup>, il est possible de faire apparaître des corrélations entre évolutions structurelles et modifications des propriétés acoustiques des matériaux.

La suite de l'étude aura alors pour objectif d'une part de comprendre ces variations puis d'évaluer comment cette signature US peut être influencée par les propriétés de cyclage.

- (1) W. Zhou, *et al. Machines*. 10, 7, (2022)
- (2) D. Atkins, *et al., Adv. Energy Mater.* 12, (2022)
- (3) C. Villeveille, *et al. J. Mater. Chem. A*, 2, (2014)
- (4) J. Richard, *et al. Biomed. Opt. Express* 6, (2015)
- (5) A. Juengert, *et al., AIP Conference Proceedings* 1949, (2018)
- (6) Q. Liu, *et al. J. Phys. Chem. Lett.* 9, 18, (2018)
- (7) C. Quilty, *et al. J. Phys. Chem. C* 124,15, (2020)

## Mécanisme redox et diagnostic d'autodécharge de la cathode $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ révélés par spectroscopie Raman

Rita Baddour-Hadjean<sup>a</sup>, Ankush Bhatia, Jean-Pierre Pereira-Ramos

<sup>a</sup> Institut de Chimie et des Matériaux Paris-Est, CNRS UMR 7182 et Université Paris Est Créteil, 2 rue Henri Dunant 94329 Thiais, France

Les batteries Li-ion sont devenues incontournables pour le stockage de l'énergie dans l'électronique portable et sont considérées comme des systèmes très prometteurs pour des applications de stockage de l'énergie à grande échelle.<sup>1</sup> La spinelle  $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$  (LMNO) est un matériau d'électrode positive très prometteur pour la nouvelle génération de batteries Li-ion de par une tension de fonctionnement élevée  $\sim 4.7$  V vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}$ , une capacité spécifique de l'ordre de  $135 \text{ mAh g}^{-1}$  et une densité d'énergie de  $700 \text{ Wh kg}^{-1}$  (20 et 30% supérieure à celle de  $\text{LiCoO}_2$  et  $\text{LiFePO}_4$ , respectivement). Cependant, en dépit de recherches intensives, leur développement est limité par des problèmes de dégradation et d'instabilité des électrodes.

Dans ce travail, la spectroscopie Raman est mise en œuvre pour apporter une description des changements structuraux à l'échelle atomique de la cathode LMNO pendant le fonctionnement électrochimique et apporter des éléments de compréhension aux phénomènes de dégradation à haut potentiel.<sup>2</sup>

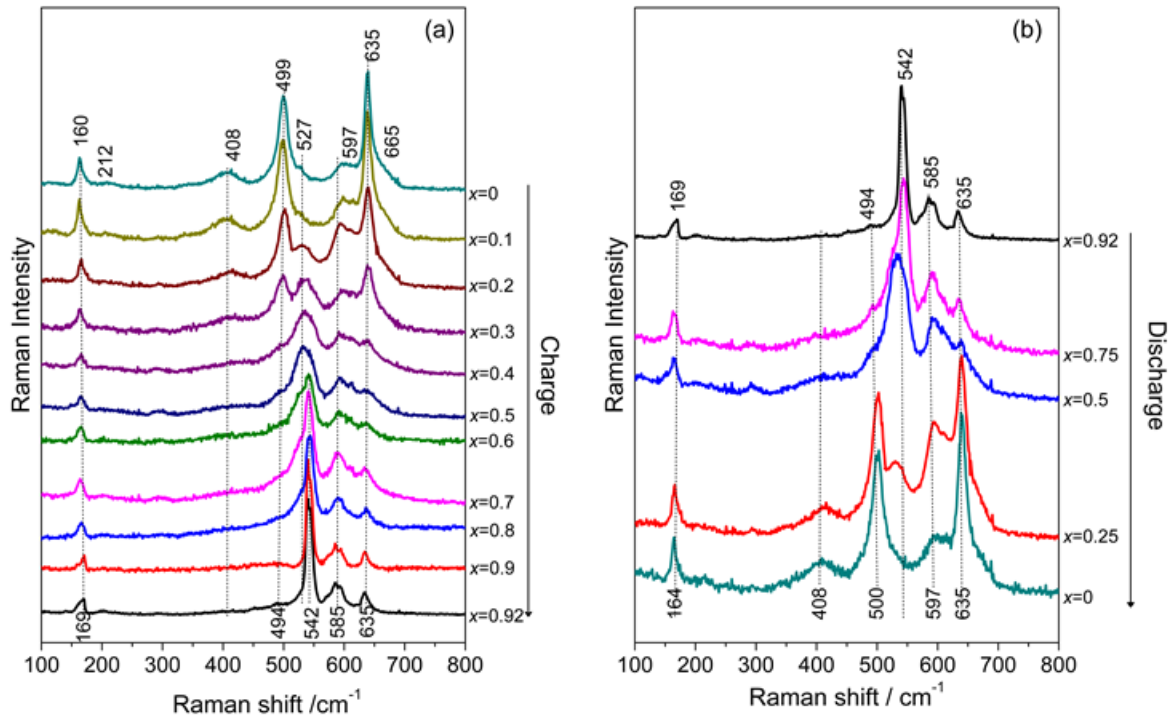
Alors que l'étude par diffraction des RX met en évidence des faibles variations du paramètre de maille cubique pendant le cycle de charge-décharge dans la fenêtre de potentiel 3.5 V – 4.9 V vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}$ , les spectres Raman subissent des variations spectrales importantes (**Figure 1**) révélant des modifications des forces des liaisons nickel-oxygène avec le changement de valence du nickel. Une analyse combinée électrochimique et spectroscopique permet d'identifier des descripteurs spécifiques des espèces  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{3+}$  et  $\text{Ni}^{4+}$  dans les spectres Raman et de fournir leur teneur relative pendant le processus redox, valeurs en très bon accord avec le taux de charge déduit de l'électrochimie.

De plus, l'évolution des spectres Raman d'électrodes chargées à 4.9 V et maintenues dans la cellule pendant une durée de 10 à 30 jours (**Figure 2**) permet d'accéder à une description quantitative du phénomène d'autodécharge. L'analyse par décomposition de bandes de ces spectres révèle la nature instable des ions  $\text{Ni}^{4+}$ , à l'origine des pertes de capacité observées.

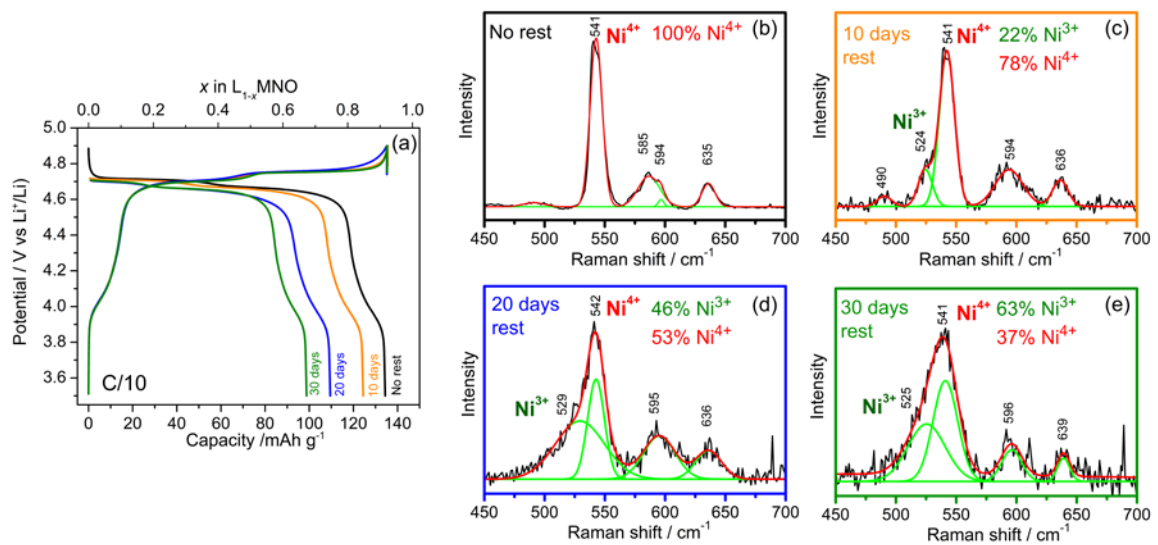
Ce travail démontre l'efficacité de la spectroscopie Raman pour déterminer l'état de charge de la cathode LMNO et pour mesurer de façon rapide, fiable et quantitative le phénomène d'autodécharge dans ces électrodes.

### Références

- (1) Tarascon, J. M., Armand, M. *Nature* 414 (2001) 359
- (2) Bhatia, A., Dridi Zrelli, Y., Pereira-Ramos, J. P., Baddour-Hadjean, R. *J. Mater. Chem A* 9 (2021) 13496.



**Figure 1:** Spectres Raman collectés pendant le cycle de charge-décharge d'une électrode LMNO



**Figure 2:** Etude du phénomène d'autodécharge: courbes de décharge (à gauche) et spectres Raman d'électrodes LMNO chargées à 4.9 V et laissées au repos de 0 à 30 jours dans la cellule

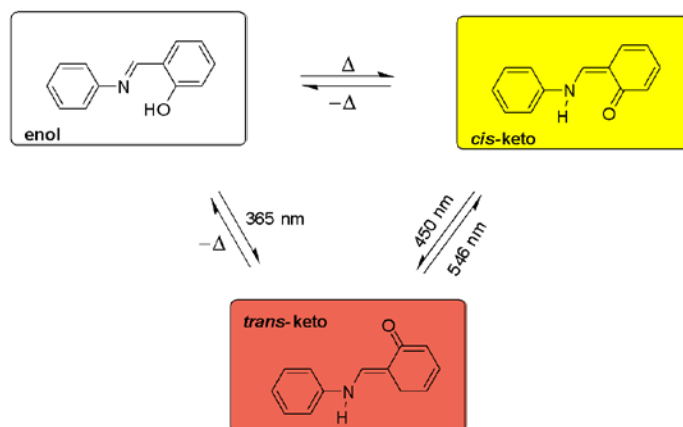
## Incorporation of *N*-salicylidene aniline molecules into cobalt and zinc layered simple hydroxides

Varun Kumar<sup>a</sup>, Quentin Evrard<sup>a</sup>, Cédric Leuvrey<sup>a</sup>, Marc Lenertz<sup>a</sup>, Aurelian Rotaru<sup>b</sup>, Pierre Rabu<sup>a</sup>, Guillaume Rogez<sup>a\*</sup>

<sup>a</sup>Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg (IPCMS), Chimie des matériaux inorganiques (DCMI), CNRS  
23 rue du Loess, Bâtiment-69, 67200 Strasbourg, France

<sup>b</sup>Department of Electrical Engineering and Computer Science & Research Center MANSiD, “Stefan cel Mare” University  
13 University Street, No. 13, Suceava 720229, Suceava, Romania

For the past few decades, the field of ‘inorganic-organic’ materials has drawn much attention. The fact that ‘inorganic-organic’ hybrid materials may possess properties of both organic and inorganic components, makes them one of the most sighted materials in the field of multifunctional materials. Due to their remarkable versatility and ease of functionalization, magnetic layered hydroxides of general formula  $M_2(OH)_3(X)$  are the inorganic materials of choice for the development of multifunctional hybrid systems.<sup>[1,2]</sup> We chose to hybridize these lamellar host-structures by organic photochromic anions based on *N*-salicylidene aniline molecules in order to obtain multifunctional hybrid materials. *N*-salicylidene aniline molecules undergo photoisomerization in solid state from *cis*-keto to *trans*-keto form which is accompanied by photo-chromism as shown in Scheme 1.<sup>[3]</sup> *N*-salicylidene aniline molecules are also known for their thermo-chromic properties which occur because of a keto-enol tautomerization. In other words, the chosen organic molecules may exhibit remarkable optical properties within a three color-set in solid state, therefore are hailed as potential candidates for many applications including display, sensors and optical data storage devices.<sup>[4]</sup>



Scheme 1: Thermo- and photo-chromism in *N*-salicylidene aniline

In the present work, the carboxylate and sulfonate derivatives of *N*-salicylidene aniline are inserted into cobalt, and zinc based layered simple hydroxides (LSH) by means of an insertion-grafting reaction. The cobalt-based hybrid LSH interests us for their magnetic and optical properties. On the other hand, the zinc based LSH, being white in color<sup>[5]</sup> upon hybridization displays the immanent color of *N*-salicylidene aniline. It therefore provides an understanding of the photo-chromic behavior of *N*-salicylidene aniline within the lamellar hydroxides.

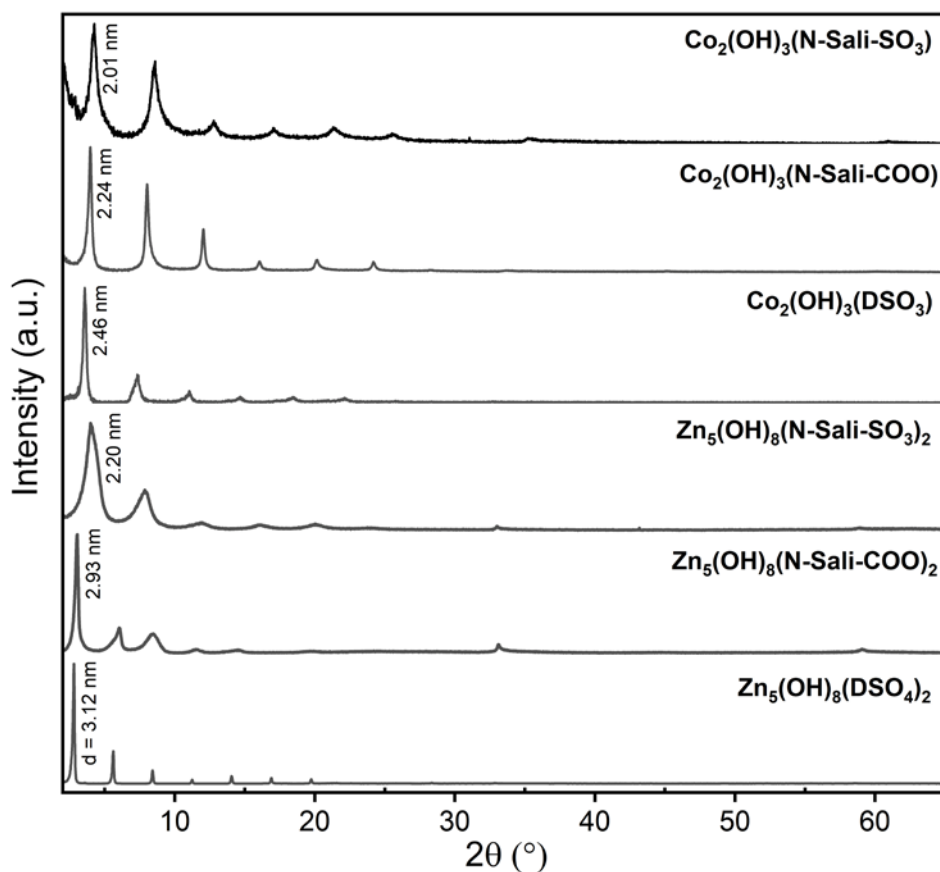


Figure 1: Powder-XRD patterns of cobalt and zinc LSHs. *N-Sali-COO* and *N-Sali-SO<sub>3</sub>* stand for carboxylate and sulfonate derivatives of *N-salicylidene aniline*. *D* stands for *C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>*.

### References

- (1) G. Rogez, C. Massobrio, P. Rabu, M. Drillon, *Chem. Soc. Rev.* **40** (2011), 1031.
- (2) Q. Evrard, Z. Chaker, M. Roger, C. Sevrain, E. Delahaye, M. Gallart, P. Gilliot, C. Leuvre, J.-M. Rueff, P. Rabu, C. Massobrio, M. Boero, A. Pautrat, P.-A. Jaffrès, G. Ori, G. Rogez, *Adv. Funct. Mater.*, **27** (2017), 41, 1703576.
- (3) P. L. Jacquemin, K. Robeyns, M. Devillers, Y. Garcia, *Chem. Comm.* **50** (2014), 649.
- (4) M. S. M. Rawat, S. Mal, P. Singh, *Open Chem. Jour.* **2** (2015), 7.
- (5) S. Jaerger, A. Zimmermann, S. F. Zawadzki, F. Wypych, *Polímeros* **24** (2014), 673.



## **Matériaux lamellaires hybrides organique-inorganique pour dispositifs avancés de l'énergie**

Julien Sarmet<sup>a</sup>, Christine Taviot Gueho<sup>a</sup>, Fabrice Leroux<sup>a</sup>, Patrick Gerlach<sup>b</sup>, Camille Douard<sup>b</sup>,  
Olivier Crosnier<sup>b</sup>, Laurence Athouel<sup>b</sup>, Gwenaëlle Toussaint<sup>c</sup>, Philippe Stevens<sup>c</sup>, Thierry  
Brousse<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Institut de Chimie de Clermont-Ferrand, Université Clermont Auvergne, UMR CNRS 6296,  
Clermont Auvergne INP, 24 av Blaise Pascal, BP 80026, 63171 Aubière cedex, France (Times New  
Roman, 11 points, centré)

<sup>b</sup> Nantes Université, CNRS, Institut des Matériaux de Nantes Jean Rouxel, IMN, Nantes, France,  
<sup>c</sup> EDF R&D, LME département, Moret-sur-Loing, France

Après des années de recherche consacrées aux systèmes de stockage électrochimique et à la préparation de la technologie post-lithium, de nombreux efforts ont été déployés pour développer des sources d'énergies durables et renouvelables, rentables et sûres [1]. En effet, il existe un besoin grandissant de trouver de nouveaux systèmes de stockage électrochimique, polyvalents, robustes et, plus particulièrement, de réguler les fluctuations de production et de consommation des équipements connectés aux réseaux électriques. De tels systèmes doivent s'appuyer sur des matériaux à transfert de charge rapide dont tous les composants doivent être optimisés. Pour cela, les matériaux lamellaires de type hydroxydes sont une alternative intéressante déjà étudiée par le passé étant donné les nombreuses compositions possibles. Jusqu'à présent, les études ont principalement porté sur l'introduction de cations électroactifs au sein des feuillettes. Un changement de paradigme est étudié ici par l'intermédiaire de l'intercalation d'espèces anioniques électroactives dans l'espace interfeuillet, peu étudiée précédemment dont les travaux rapportés concernent principalement l'antraquinone-sulfonate (AQS) pour une utilisation en tant que capteur [2] mais jamais comme une source de stockage de l'énergie possible. Les molécules organiques électroactives sont par ailleurs, étudiées dans les systèmes de stockage électrochimique comme les batteries à flux redox (RFB) ou les supercondensateurs (SC) [3]. La plupart de ces molécules sont dérivées de complexes métalliques, qui sont souvent coûteux et parfois toxiques. Parmi les molécules les plus prometteuses, on trouve celles dérivées de la quinone [2], des radicaux nitroxydes [4], ou du ferrocène [4], ainsi que l'alizarine [1] ou l'alloxazine qui sont issues de la biomasse. Dans ce travail [5], nous nous sommes intéressés à l'électroactivité des dérivés de la flavine, notamment le phosphate de riboflavine (dérivé de la vitamine B), qui a été largement étudié dans le domaine biologique en tant que capteur [6], où il participe à la catalyse d'un grand nombre de réactions redox. En effet, le squelette carboné de la riboflavine (RF) présente un cycle iso-alloxazine conjugué qui, par le gain ou le don d'électrons, donne lieu à différents états, notamment oxydés, réduits ou radicalaires semi-quinone via un processus à deux électrons. Seules quelques études ont montré le potentiel de ces molécules pour les dispositifs de stockage d'énergie électrochimique, adsorbées à la surface de matériaux tels que le graphite ou les nanotubes de carbone, ou pour les batteries lithium-ion [7].

En sélectionnant deux espèces électroactives, l'une comme électrode positive (phosphate de riboflavine) et l'autre négative (carboxylate de ferrocène), nous avons montré qu'il est possible de concevoir un dispositif de stockage d'énergie (Figure 1a) basé uniquement sur la structure HDL. L'intercalation de ces molécules au sein d'une matrice MgAl-HDL est démontrée par DRX, CHNS, ATG. Une fois les molécules intercalées avec succès, le comportement électrochimique de chaque assemblage hybride a été examiné séparément dans un électrolyte aqueux pour caractériser les réactions d'oxydoréduction au cours du cyclage. Puis, les deux

matériaux d'électrodes ont été placés dans un dispositif à trois électrodes, adaptant leur masse pour équilibrer le premier processus électrochimique et former un nouveau supercondensateur asymétrique original. Les travaux exposés porteront sur l'influence de la nature du sel d'électrolyte et de la vitesse de cyclage et montrent des fenêtres de potentiels d'environ 2V pour un système complet HDL-RF//HDL-FC.(Figure 1b).

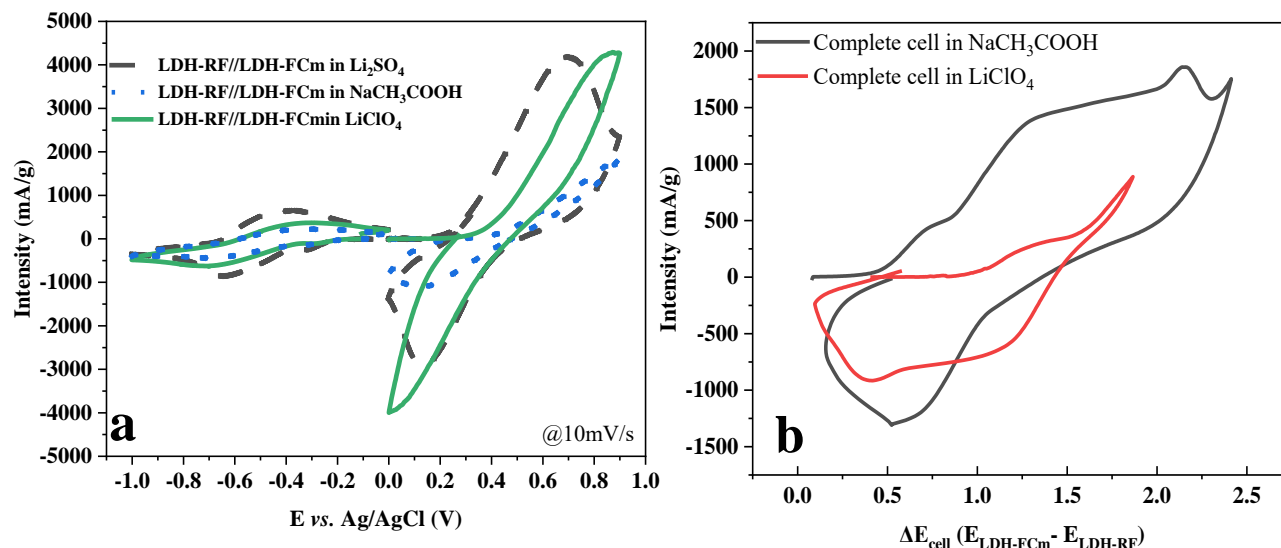


Figure 1 : (a) Voltammétrie cyclique théorique d'un assemblage HDL-RF//HDL-FC dans différents électrolytes à partir des résultats obtenus en demi-cellule ; (b) Voltammétrie cyclique obtenue pour un tel assemblage en cellule complète

#### Références :

- (1) Liu, Y.Y.; Lu, S.F.; Chen, S.; Wang, H.N.; Zhang, J.; Xiang, A. Sustainable Redox Flow Battery with Alizarin-Based Aqueous Organic Electrolyte. *Acs Appl. Energy Mater.* **2020**, *2*, 2469. <https://doi.org/10.1021/acsaem.8b01512>.
- (2) Mousty, C.; Leroux, F. LDHs as Electrode Materials for Electrochemical Detection and Energy Storage: Supercapacitor, Battery and (Bio)-Sensor. *Recent Pat. Nanotechnol.* **2012**, *6*, 174–192. <https://doi.org/10.2174/187221012803531556>.
- (3) Zhong, F.; Yang, M.; Ding, M.; Jia, C. Organic Electroactive Molecule-Based Electrolytes for Redox Flow Batteries: Status and Challenges of Molecular Design. *Front. Chem.* **2020**, *8*, 451.
- (4) Therias, S.; Lacroix, B.; Schöllhorn, B.; Mousty, C.; Palvadeau, P. Electrochemical Study of Ferrocene and Nitroxide Derivatives Intercalated in Zn–Cr and Zn–Al Layered Double Hydroxides. *J. Electroanal. Chem.* **1998**, *454*, 91–97. [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(98\)00273-3](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(98)00273-3).
- (5) Sarmet, J.; Taviot-Gueho, C.; Leroux, F.; Gerlach, P.; Douard, C.; Toussaint, G.; Stevens, P.; Brousse, T. Interleaved Electroactive Molecules into LDH Working on Both Electrodes of an Aqueous Battery-Type Device. *Molecules.* **2023**, *28*(3), 1006; <https://doi.org/10.3390/molecules28031006>
- (6) Singh, R.; Rathore, D.; Pandey, C.M.; Geetanjali; Srivastava, R. Electrochemical and Spectroscopic Studies of Riboflavin. *Anal. Chem. Lett.* **2018**, *8*, 653–664. <https://doi.org/10.1080/22297928.2018.1498018>.
- (7) Pereira, A.C.; de Santos, A.S.; Kubota, L.T. Electrochemical Behavior of Riboflavin Immobilized on Different Matrices. *J. Colloid Interface Sci.* **2003**, *265*, 351–358. [https://doi.org/10.1016/S0021-9797\(03\)00477-6](https://doi.org/10.1016/S0021-9797(03)00477-6).

## Hydroxydes Doubles Lamellaires (HDL) luminescents pour des applications dans des dispositifs à LEDs

Guillaume Zerbib<sup>a</sup>, Geneviève Chadeyron<sup>a</sup>, Fabrice Leroux<sup>a</sup>, Damien Boyer<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Institut de Chimie de Clermont-Ferrand

<sup>a</sup> Université Clermont Auvergne, Clermont Auvergne INP, CNRS, ICCF, F-63000 Clermont-Ferrand, France

Les dispositifs utilisant des diodes électroluminescentes (LEDs) sont présents dans de nombreux domaines d'applications tels que l'éclairage ou encore l'affichage. En pratique, l'association d'une LED UV ou bleue commerciale avec un ou plusieurs luminophores permet d'obtenir une lumière blanche ou colorée. Cependant, ces luminophores contiennent dans la plupart des cas des éléments de terres rares dont l'extraction pose de nombreux problèmes environnementaux et géopolitiques.<sup>1</sup> En partant de ce constat, le développement de luminophores sans terres rares s'est imposé comme une thématique de recherche à part entière. Dans le cadre de ces travaux, nous cherchons à développer un luminophore excitable par une LED UV ou bleue et émettant dans le rouge. Notre choix s'est porté sur une molécule organique, la sulforhodamine B (SRB), qui une fois excitée est capable de réémettre une forte luminescence rouge-orangée en solution diluée mais présente un phénomène d'extinction de fluorescence par agrégation à l'état solide (Figure 1a).<sup>2</sup> Afin de recréer à l'état solide un état de dispersion proche de celui en solution, les molécules de SRB sont co-intercalées au sein d'une matrice HDL avec d'autres molécules dites *espaceurs* conduisant à l'obtention de poudres fortement luminescentes (Figure 1b). Plusieurs *espaceurs* de tailles différentes ont été testés afin de moduler l'espace interfeuillelet nécessaire à l'intercalation de la SRB et satisfaire le critère de *size matching*.<sup>3</sup> Leur rôle est aussi de maintenir une distance suffisante entre les molécules de SRB et éviter leur agrégation. Ils permettent également de créer un environnement hydrophobe en surface des feuillettes externes de l'HDL afin de permettre une bonne dispersion de l'hybride dans un polymère, ici un film à base de silicone. Ainsi, avec un taux en SRB co-intercalée optimisé, des performances optiques telles que des rendements de photoluminescence allant jusqu'à 60% sont enregistrés. Outre le fait qu'une émission forte de la SRB est rendue possible à l'état solide grâce à la matrice HDL, cette dernière apporte une protection vis-à-vis de l'environnement extérieur et permet d'augmenter la stabilité thermique du matériau final et de ses dérivés à base de silicone sous contrainte thermique. Ces résultats, qui seront présentés dans cet exposé, font de ce matériau hybride un luminophore de choix dans le domaine des dispositifs optiques.

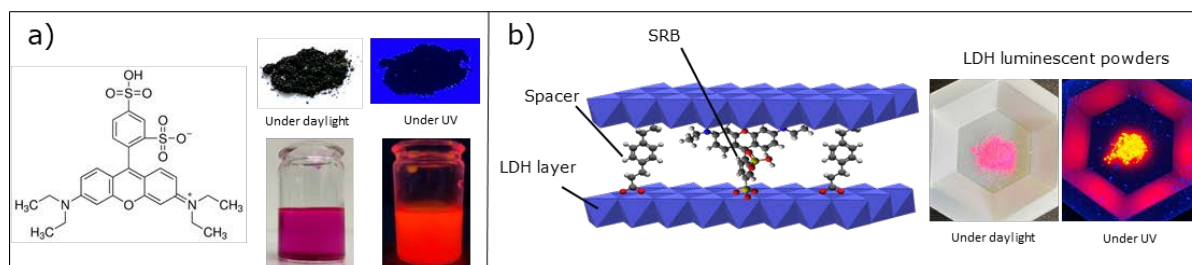


Figure 1 : a) Structure de la SRB et sa luminescence à l'état solide et en solution sous lumière du jour et UV, b) Structure de l'hybride HDL-Espaceur-SRB et sa luminescence

Références :

- (1) V. Balaram, *Geoscience Frontiers* 10 (2019) 1285.
- (2) P. Legentil, F. Leroux, R. Mahiou, S. Therias, D. Boyer, F. Réveret, L. Nauton, V. They, R. Valleix, G. Chadeyron, *Materials Advances* 3 (2022) 1200.
- (3) R. Valleix, Q. Zhang, D. Boyer, P. Boutinaud, G. Chadeyron, Y. Feng, H. Okuno, F. Réveret, H. Hintze-Bruening, F. Leroux, *Advanced Materials* 33 (2021).



## Intercalated Organic Redox-active Anions for Enhanced Capacity of Layered Double Hydroxides

Patrick Gerlach<sup>a</sup>, Camille Douard<sup>a</sup>, Julien Sarmet<sup>b</sup>, Fabrice Leroux<sup>b</sup>, Christine Taviot-Gueho<sup>b</sup>, Gwenaëlle Toussaint<sup>c</sup>, Philippe Stevens<sup>c</sup>, Thierry Brousse<sup>a\*</sup>

<sup>a</sup> Nantes Université, Institut des Matériaux de Nantes Jean Rouxel (IMN)

<sup>a</sup> 2 rue de la Houssinière, 44322 Nantes, France

<sup>b</sup> Université Clermont Auvergne, Institut Pascal

<sup>b</sup> 58 rue Montalembert, 63000 Clermont-Ferrand, France

<sup>c</sup> EDF R&D, Department LME

<sup>c</sup> Avenue des Renardières, 77818 Moret-sur-Loing, France

(\* ) thierry.brousse@cnsr-immn.fr

Layered Double Hydroxides (LDHs) are versatile class of 2D materials, which consist of metal cations hydroxides layers. In total, these layers bear a positive charge, which demands the intercalation of anions in between the layers for charge compensation, which is accompanied by the presence of water molecules. This structure of LDHs can be described with the general formula  $[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2]^{x+}(A^{n-})_{x/n} \cdot yH_2O$ , where  $M^{2+}$  and  $M^{3+}$  are divalent and trivalent metal cations and  $A^{n-}$  represents an n-valent anion (1).

Among other applications, like drug delivery or water purification, LDHs have been used very successfully for battery as well as supercapacitor energy storage application (2). In there, the change of oxidation state of redox active metal cations like Nickel or Zinc cations in the layers of LDH based electrodes was exploited during cycling (3).

In this work, we investigated the possibility to enhance the specific capacity of LDH based electrodes by intercalating organic redox-active anions in between the layers of the LDH. This approach was first realized with the intercalation of Anthraquinone-2-sulfonate (AQS) in the LDH structure of  $Mg_2Al(OH)_6$ . This resulted to the novel active material  $MgAl-AQS$ , which utilizes the reduction of AQS during charge/ discharge cycling and therewith yields to a theoretic capacity of  $107 \text{ mAh g}^{-1}$  (Figure 1).

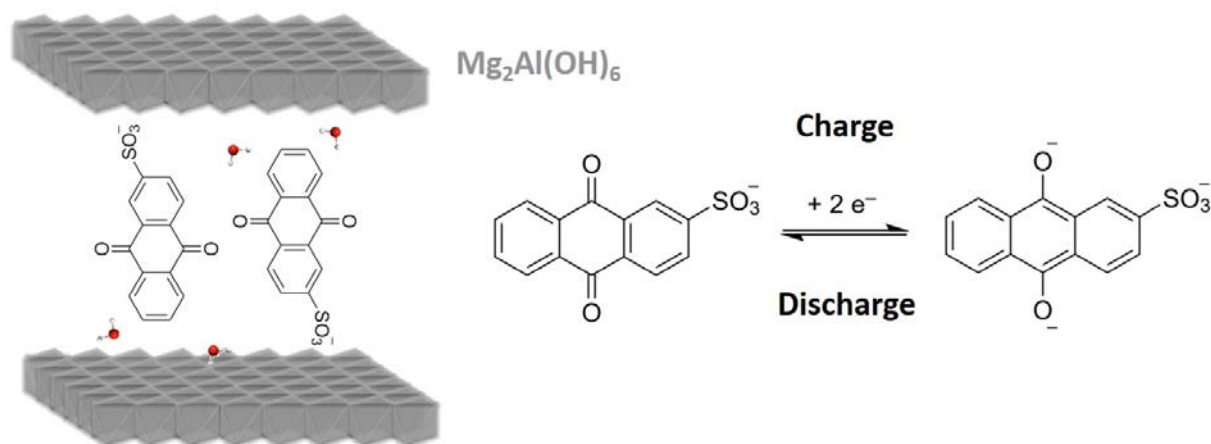
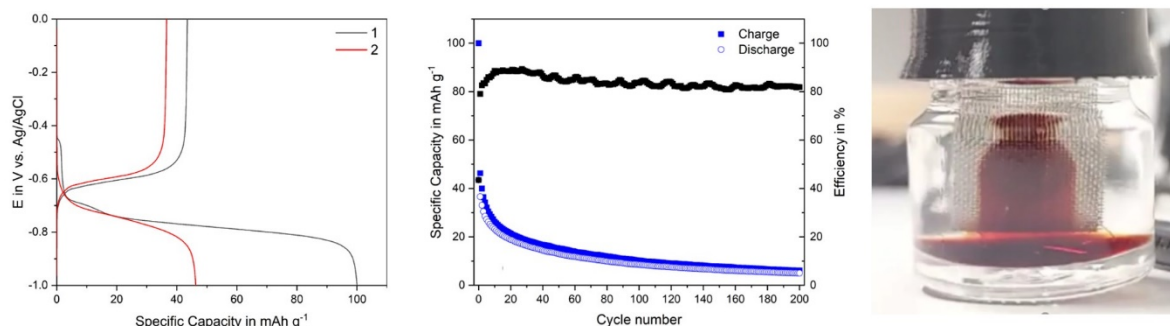


Figure 1: left) schematic structure of  $MgAl-AQS$  and right) exploited redox reaction of Anthraquinone-2-sulfonate (AQS)

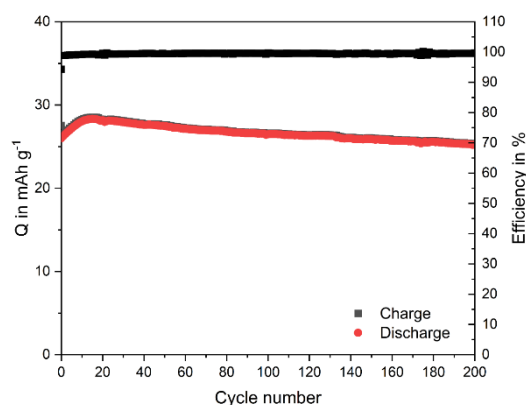
During electrochemical experiments, MgAl-AQS based electrodes were able to store a capacity of 100 mAh/g (with respect to the mass of the active material) with a redox plateau at - 0.8 V vs. Ag/AgCl when used in 1 M sodium acetate in aqueous electrolyte, which is close to the theoretic capacity, and hence proves the concept of this approach (*Figure 2*).

At the same time, however, low cycling stability was observed beginning from the first discharge of the electrode, which continued with further cycling (*Figure 2*). This decrease in specific capacity was accompanied by the precipitation of material out of the electrode into the aqueous electrolyte during electrochemical testing (*Figure 2*). We elucidated this phenomenon by in-situ UV/ Vis experiments and found the dissolution of charged AQS moieties into the electrolyte during the first charge of the electrode.



*Figure 2: left) voltage profile of first and second cycle, middle) decrease in specific capacity and right) precipitation of AQS from a MgAl-AQS based electrode in 1 M Na Acetate in aqueous electrolyte during cycling*

Based on these results, we overcame the initial limitations and increased the cycling stability of LDH based electrodes. To begin with, this was realized by the substitution of AQS with a redox-active anion using ferrocene (Fc) as active group (MgAl-Fc), which shifts the redox potential of the LDH active material to positive potentials. Secondly, we used alternative electrolytes like ionic liquids and ionogels. This reduced the dissolution of redox active anions into the electrolyte and therewith led to an improved stability with high efficiency (*Figure 3*).



*Figure 3: Improved cycling stability of MgAl-Fc in 1-Methyl-1-propylpyrrolidinium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide (Pyr<sub>13</sub>TFSI)*

## References

- (1) A. Khan, D. O'Hare, *Journal of Materials Chemistry* 12 (2002) 3191
- (2) M. Shao, R. Zhang, Z. Li, M. Wei, D. G. Evans, X. Duan, *Chemical communications* 51 (2015) 15880
- (3) B. Yang, Z. Yang, R. Wang, T. Wang, *Electrochimica Acta* 111 (2013) 581

## A single structural mechanism for Ni-rich layered materials

Thibaut Jousseume<sup>a</sup>, Jean-François Colin<sup>b</sup>, Marion Chandesris<sup>b</sup>, Sandrine Lyonnard<sup>a</sup>, and Samuel Tardif<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Univ. Grenoble-Alpes, CEA, IRIG  
 F-38000, 17 Av. des Martyrs, Grenoble, France  
<sup>b</sup> Univ. Grenoble-Alpes, CEA, LITEN  
 F-38000, 17 Av. des Martyrs, Grenoble, France

Materials with good fast charge abilities and high energy density are needed to further develop electrical mobility. Today, the  $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$  (NMC<sub>xyz</sub>) and  $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2$  (NCA<sub>xyz</sub>) materials with moderate capacity and Ni content are preferred to Ni-rich high capacity NMCs because they do not fade after few cycles. The exact origin of the degradation of Ni-rich NMCs is unclear partly because their structural evolution is still contested [1, 2]. Different experimental conditions, such as the particle size, the electrolyte, the material supplier or others, could explain the two different structural mechanisms reported in the literature, and why the debate has still not been resolved. Among all these conditions, the charge rate is a key parameter since it can affect the phase diagram upon (de)lithiation, with possible new phases apparition if their nucleation energy is reached [3, 4, 5].

Here, this issue is addressed with a systematic investigation of the (de)lithiation mechanism of various Ni-rich NMCs under increasing charge rate in the exact same experimental conditions, taking great care of the possible influence of the beam [6] (Figure 1). The in-depth comparison of the different NMCs allowed us to establish for the first time a single structural behaviour independently of the Ni-content. It includes a common description of the stress appearance in NMCs triggering crystalline cracks. The model is supported by cracks observation in the literature in many different NMC stoichiometries, starting from nickel content of 0.33 [7, 8]. The mechanism described finally sheds light on the role and consequences of crystalline cracks in NMC ageing.

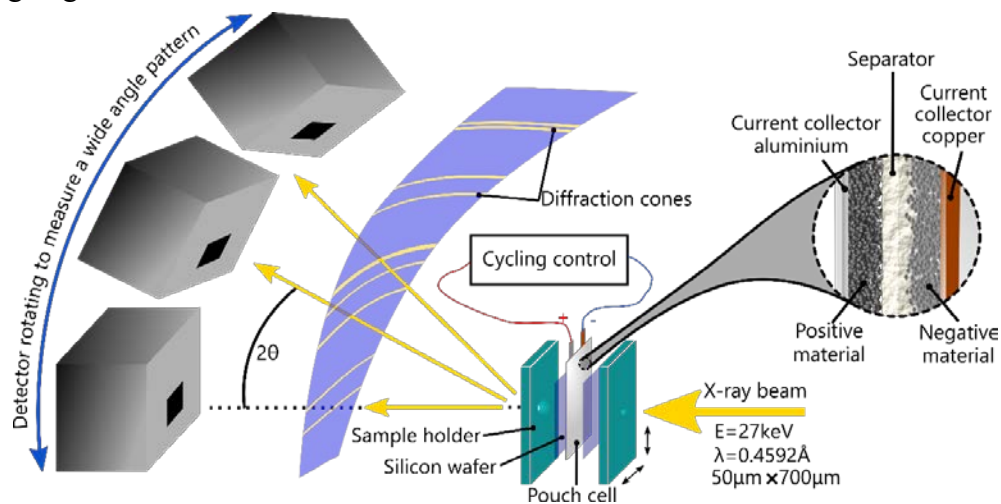


Figure 1: The same setup used on BM32 beamline at ESRF to measure NMC622, NMC811 and LNO. The two faces of the sample holder are screwed with a torque wrench to be reproducible for each cell. The cells are inserted between the two faces with silicon wafer on both sides to keep homogeneous pressure at the measurement points.

**Références :**

- (1) S. Zheng, C. Hong, X. Guan, Y. Xiang, X. Liu, G.-L. ; Xu, R. Liu, G. Zhong, F. Zheng, Y. Li, X. Zhang, Y. Ren, Z. Chen, K. Amine, Y. Yang, *J Power Sources* 412 (2019) 336-343.
- (2) K. Märker, P. J. Reeves, C. Xu, K. J. Griffith, C. P. Grey, *Chem Mater*, 31 (2019) 2545-2554
- (3) S. Tardif, N. Dufour, J.-F. Colin, G. Gébel, M. Burghammer, A. Johannes, S. Lyonnard, M. Chandesris, *J Mater Chem A*, 9 (2021) 4281-4290
- (4) Y.-N. Zhou, J.-L. Yue, E. Hu, H. Li, L. Gu, K.-W. Nam, S.-M. Bak, X. Yu, J. Liu, J. Bai, E. Dooryhee, Z.-W. Fu, W.-Q. Yang, *Adv Energy Mater*, 6 (2016) 1600597
- (5) Y. Orikasa, T. Maeda, Y. Koyama, H. Murayama, K. Fukuda, H. Tanida, H. Arai, E. Matsubara, Y. Uchimoto, Z. Ogumi, *J. Am. Chem. Soc.*, 135 (2013) 5497-5500
- (6) T. Jousseume, J.-F. Colin, M. Chandesris, S. Lyonnard, S. Tardif, *ChemRxiv*, Cambridge (2023), This content is a preprint and has not been peer-reviewed.
- (7) P. Yan, J. Zheng, M. Gu, J. Xiao, J.-G. Zhang, C.-M. Wang, *Nat Commun*, 8 (2017) 14101
- (8) P. Yan, J. Zheng, T. Chen, L. Luo, Y. Yiang, K. Wang, M. Sui, J.-G. Zhang, S. Zhang, C. Wang, *Nat Commun*, 9 (2018) 2437



## $\text{Ag}_{1-3x}\text{La}_x\text{NbO}_3$ : un matériau modèle pour les batteries de puissance

Olivier Crosnier<sup>a,b</sup>, Etienne Le Calvez<sup>a,b</sup>, Nicolas Dupré<sup>a</sup>, Camille Douard<sup>a,b</sup>, Bruce Dunn<sup>3</sup>,  
Thierry Brousse<sup>a,b</sup>

<sup>a</sup> Institut des Matériaux de Nantes Jean Rouxel (IMN)  
CNRS : UMR6502, Nantes Université  
2 Rue de la Houssinière - BP 32229 44322 Nantes Cedex 3

<sup>b</sup> Réseau sur le Stockage Electrochimique de l'Energie  
CNRS : UMR3459

FR CNRS 3459, 80039 Amiens Cedex

<sup>b</sup> Materials Science and Engineering Department, University of California, Los Angeles, Los Angeles, CA, USA

Le développement de système de mobilité tels que les AGC (Automated Guided Vehicles) dans les usines 5.0 nécessite l'émergence de nouveaux matériaux d'électrode négative à charge rapide pour remplacer le graphite dans les batteries Li-ion ou dans les Li-ion Capacitors. Dans cette communication, un matériau modèle sera présenté, dérivé de la pérovskite  $\text{AgNbO}_3$  (1) partiellement substituée par l'introduction de lanthane dans le site A. En créant deux lacunes pour chaque lanthane introduit dans la structure, la formule générale résultante devient  $\text{Ag}_{1-3x}\text{La}_x\text{□}_{2x}\text{NbO}_3$  (avec  $x \leq 0,20$  et où □ est une lacune sur le site A), permettant l'insertion d'ions lithium (Figure 1).

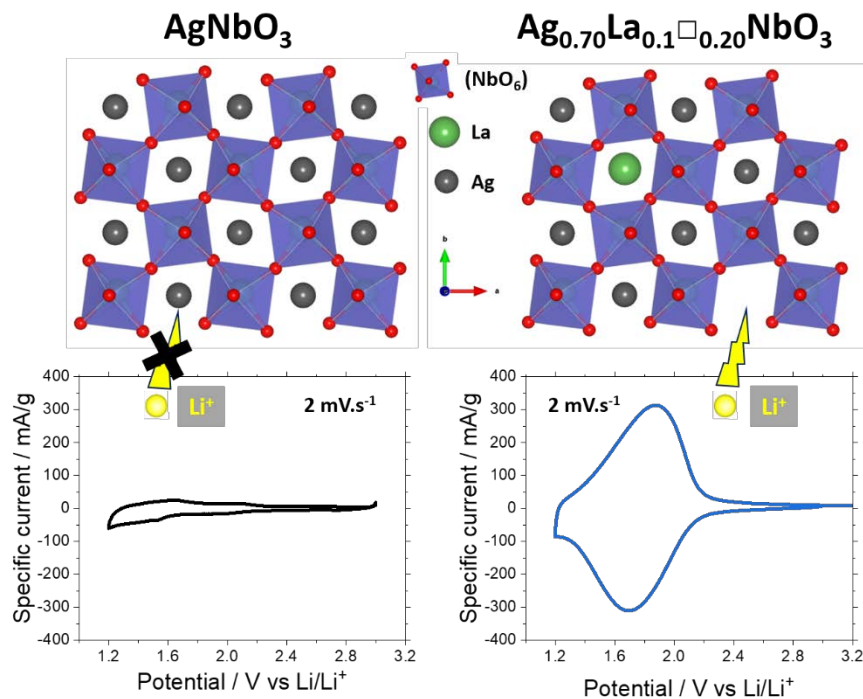


Figure 1 : Influence des lacunes sur la réponse électrochimique de  $\text{AgNbO}_3$   
(adaptée de (3))

L'oxyde  $\text{Ag}_{0.40}\text{La}_{0.20}\text{NbO}_3$  substitué présente une capacité spécifique de  $40 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$  à une faible vitesse de balayage ( $0,1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ) (Figure 2). Il est intéressant de noter que l'oxyde  $\text{Ag}_{0.70}\text{La}_{0,10}\text{NbO}_3$  conserve 64% de sa capacité à une vitesse de balayage très élevée ( $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ) et environ 95% après 800 cycles. Des expériences *ex situ* de RMN MAS du  $^7\text{Li}$  ont confirmé l'insertion d'ions lithium dans ces matériaux. Une analyse cinétique de  $\text{Ag}_{1-3x}\text{La}_x\text{NbO}_3$  souligne la capacité à stocker des charges sans limitation de la diffusion des ions à l'état solide. De plus, les expériences de diffraction des rayons X *in situ* n'indiquent aucune modification structurale du composé lorsqu'il insère des ions lithium, ce qui peut être considéré comme un matériau à contrainte nulle (« zero strain material ») (2).

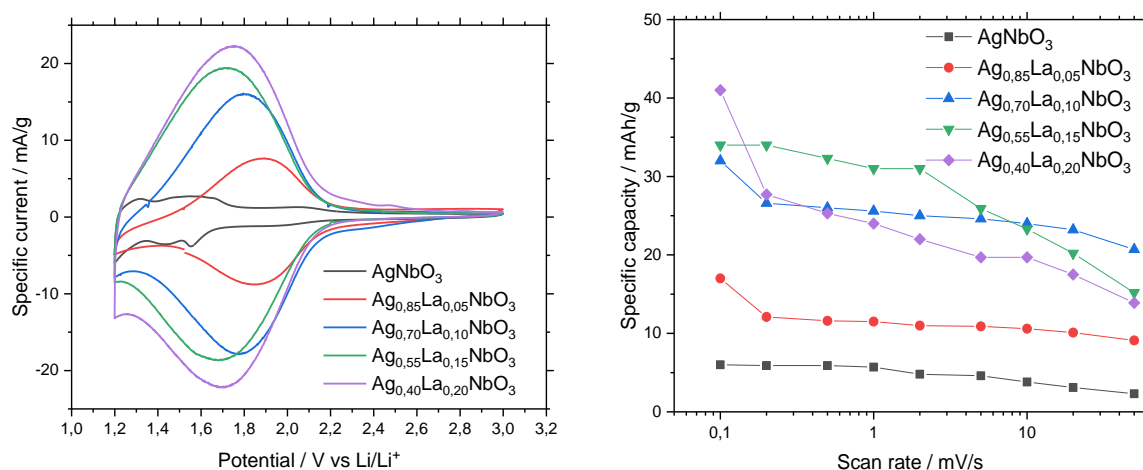


Figure 2 : Voltammogramme de différents matériaux à  $0.1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  et capacité spécifique en fonction de la vitesse de cyclage

Cette présentation propose donc une approche alternative aux matériaux d'insertion traditionnels et identifie une voie innovante pour explorer des matériaux d'électrode peu communs pour une application de stockage d'énergie rapide (3).

Références :

- (1) Ph Sciau, A Kania, B Dkhil, E Suard, et A Ratuszna, Structural investigation of  $\text{AgNbO}_3$  phases using X-ray and neutron diffraction, *Journal of Physics: Condensed Matter* 2004, 16, 2795-2810.
- (2) M M Thackeray, K Amine,  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  spinel anodes, *Nature Energy* 2021, 6, 683-683.
- (3) E Le Calvez, J C Espinosa-Angeles, G J Whang, N Dupré, B S Dunn, O Crosnier, T Brousse, Investigating the perovskite  $\text{Ag}_{1-3x}\text{La}_x\text{NbO}_3$  as a high-rate negative electrode for Li-ion batteries, *Front. Chem.* 2022, 10:873783

Oumaima Hatim <sup>a</sup>, Katia Guerin <sup>b,f</sup>, Marc Dubois <sup>b</sup>, Delphine Flahaut <sup>c,e</sup>, Dominique Foix <sup>c</sup>,  
Hani Farhat <sup>c</sup>, Lucille Gall <sup>d</sup>, Benoit Mortemard <sup>d</sup>, Nicolas Louvain <sup>a,e</sup>

<sup>a</sup> Institute Charles Gerhardt Montpellier 1919 Rte de Mende, 34293 Montpellier, France.

<sup>b</sup> University Clermont Auvergne, CNRS, ICCF F-63000 Clermont-Ferrand, France.

<sup>c</sup> University of Pau & Pays Adour/E2S UPPA, IPREM UMR 5254, 64000 Pau, France.

<sup>d</sup> Battery company SAFT, 33074 Bordeaux cedex – France

<sup>e</sup> Electrochemical Energy Storage Network (RS2E) R CNRS 3459, F-80039, Amiens cedex, France

<sup>f</sup> Sophia Antipolis Cedex, France 2 Clermont Université, ICCF, F-63000 Clermont-Ferrand, France.

High-voltage spinel  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  (LNMO) has attracted widespread attention as a promising cathode material for the next generation LIBs due to its higher theoretical energy density, excellent rate performance, good safety, relatively low cost and environment-friendly<sup>1</sup>. The use of LNMO in batteries still faces several obstacles that prevent its widespread use. These include reactions with the electrolytes at high voltages that cause loss of active  $\text{Li}^+$  ions and an increase in cell impedance, as well the Jahn-Teller effect can also result in disproportionation reactions, producing  $\text{Mn}^{3+}$  species<sup>2</sup>. These issues result in capacity fading over time during long-term battery cycling. Despite these challenges, efforts are being made to improve the practical applications of LNMO.

Surface coating with a small amount of atomic layer fluorine is an effective solution to mitigate the issues hindering its practical applications. This can be achieved through a simple process using xenon difluoride ( $\text{XeF}_2$ ) as a fluorination agent, and has been shown to improve high-rate cycling stability and long-term cycling stability.

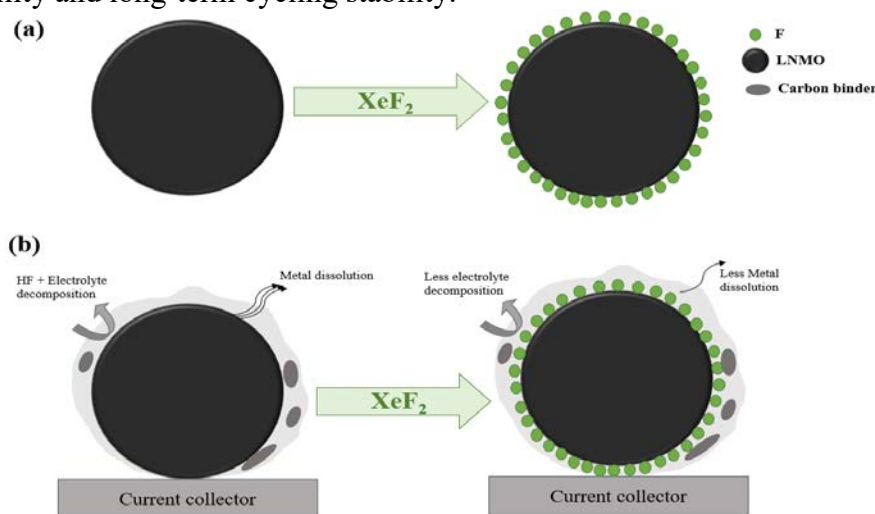


Figure 1: schematic illustration: (a) Fluorination of LNMO by  $\text{XeF}_2$ , (b) LNMO electrode and Fluorinated LNMO electrode during cycling.

The atomic layer fluorination process (ALF) has proven that a small amount of fluorine, just 0.7 wt% per mole of LTO ( $\text{LiTi}_5\text{O}_{12}$ ) anode material, can improve cycling stability at high rates and increase capacity by 13% after 100 cycles<sup>3</sup>. The surface modification of electrode materials protects against capacity loss by preventing unwanted lithium consumption. The objective is to show that enhancing the surface of LNMO leads to improved electrochemical performance. To accomplish this, the structure and surface of the materials were analyzed using solid-state  $^{19}\text{F}$  NMR, XRD, XPS and electrochemical measurements.

## References:

[1] J. Ma, P. Hu, G. L. Cui and L. Q. Chen, *Chemistry of Materials* 2016, 28, 3578-3606.

[2] P. Y. Guan, L. Zhou, Z. L. Yu, Y. D. Sun, Y. J. Liu, F. X. Wu, Y. F. Jiang and D. W. Chu, *Journal of Energy Chemistry* 2020, 43, 220-235.

[3] Y. G. Charles-Blin, O. Flahaut, D. Guérin, K. Dubois, M. Monconduit, L. Louvain, N. Martinez, H., *Appl. Surf. Sci* 2021, 542, 148703.



## Investigating the $\text{Li}^+$ kinetics in $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ alloy electrode materials for LIBs

Armando Avila Cardenas<sup>a,b,c</sup>, Nicolas Louvain<sup>a,b</sup>, Pierre Lonchambon<sup>d</sup>, Nathalie Herlin-Boime<sup>d</sup>, Cédric Haon<sup>c</sup>, Laure Monconduit<sup>a,b</sup>

a ICGM, Univ Montpellier, CNRS, ENSCM, Montpellier, France

b RS2E, Réseau Français sur le Stockage Electrochimique de l'Energie, FR CNRS 3459, Amiens F-80039 Cedex 1, France

c Université Grenoble Alpes, CEA-Liten, F-38054 Grenoble, France

d NIMBE, UMR 3685 CEA, CNRS, Université Paris-Saclay, CEA-Saclay, F-91191 Gif-sur-Yvette

The pursuit of viable anode materials for high energy density lithium-ion batteries (LIBs) has been a common goal for researchers in the energy storage field. Silicon (Si) stands as an attractive candidate for next generation LIBs because of its high theoretical capacity ( $3579 \text{ mA h g}^{-1}$  with the formation of  $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ )<sup>1</sup>, almost ten times higher than graphite used in conventional batteries. However, such benefit is accompanied by severe drawbacks which hinder its practical application: Si presents a poor electronic conductivity and undergoes drastic volume changes ( $\sim 300\%$ ) when alloying with Li, leading to particle pulverization, unstable solid electrolyte interphase (SEI) formation and poor cycle life.

One strategy to enhance the capacity retention and the cycling stability of the Si anode is to form alloys with other elements which can improve the electrical conductivity, buffer the volumetric expansion, and improve the electrochemical performance. Compared to Si, germanium (Ge) presents a lower theoretical capacity of  $1384 \text{ mA h g}^{-1}$  with the formation of  $\text{Li}_{15}\text{Ge}_4$ , a higher electronic conductivity and Li ion diffusivity<sup>2</sup>, yet, its volume expansion reaches similar values ( $\sim 260\%$ ). It has been demonstrated that even a small amount of Ge content in the SiGe alloys ( $\text{Si}_{0.9}\text{Ge}_{0.1}$ ) can drastically improve the cycling stability and sustain a capacity above  $1000 \text{ mA h g}^{-1}$  during 100 cycles<sup>1</sup>.

In this work,  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  alloys ( $x = 0.5, 0.75, 0.9$ ) were synthesized by two different synthesis methods, Laser Pyrolysis (LP) and High-energy Ball Milling (BM), to investigate the impact of the morphology and the role of Ge content on the electrochemical performance.

In Figure 1, the SEM/EDX images show how different the morphologies are: With BM, sub micrometer fragments agglomerate into cluster shaped micro particles. While in the sample obtained from LP, we can distinguish two types of structures: nanosized spheres which agglomerate forming chains and small Si spheres which gather around them. It is worth mentioning that the powders formed by LP have SiGe/Si Core-shell nanostructure.<sup>3</sup>

Overall, LP  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  alloys show better capacity retention than their BM counterparts<sup>3</sup>. To understand the difference between the electrochemical performance, the lithiation and delithiation mechanisms were investigated through Galvanostatic Intermittent Titration (GITT) and Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) in order to calculate the apparent  $\text{Li}^+$  diffusion coefficient ( $D_{\text{Li}^+}$ ). Figure 2 shows the variation of the  $D_{\text{Li}^+}$  with the lithium content in the second discharge/charge cycle. The main difference coming from the delithiation mechanism gives an insight on the extent of crystalline phase  $\text{Li}_{15}(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)_4$  formation during lithiation.

Chronoamperometry (CA) measurements were performed on BM and LP  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  alloy powders to measure the electrical conductivity as function of the Ge content. Asymmetric rate capability tests were performed to find out the limiting mechanism.

We believe that having access to the electrical properties and lithium-ion diffusivity of the  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  alloys under different electrochemical conditions will allow us to comprehend better the role of Ge in order to substitute it for a more abundant element and design a viable Si-based anode material.

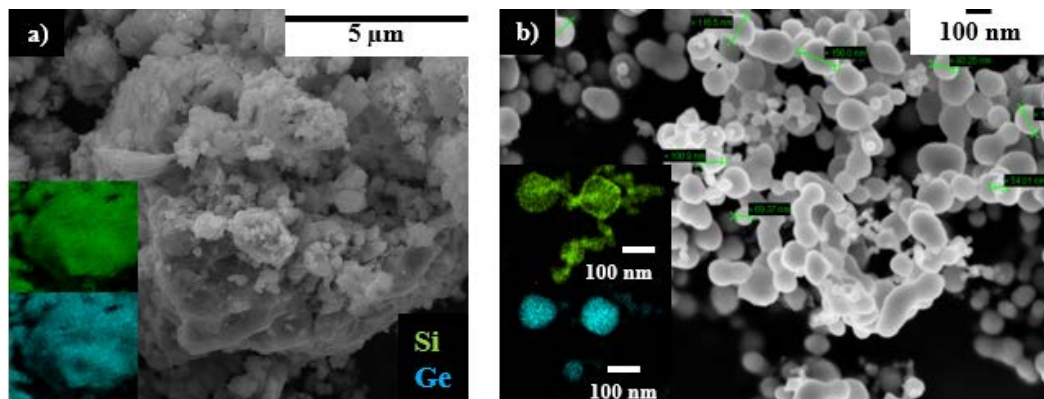


Figure 1: SEM/EDX images of  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  solid solution alloy synthesized by (a) Ball-Milling and (b) Laser Pyrolysis

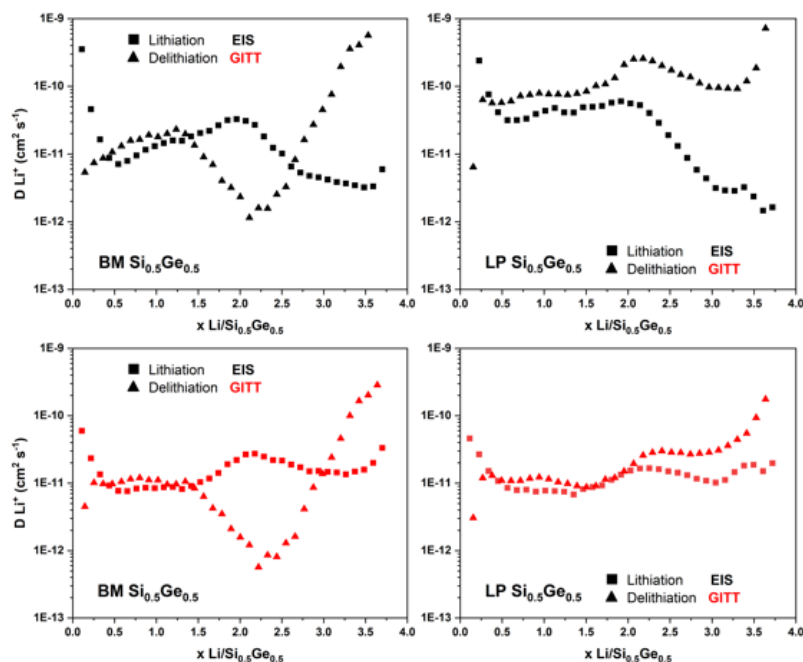


Figure 2:  $\text{Li}^+$  diffusion coefficient as function of the Li-content for  $\text{Si}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}$  synthesized by Ball-Milling and Laser Pyrolysis calculated from EIS and GITT

Références :

- (1) D. Duveau, *Chem. of Mater.* 27 (2015), 3226-3233.
- (2) L. Loaiza, *J. Mater. Chem. A.* 5 (2017), 12462-12473.
- (3) A. Desrués, *Batteries and Supercaps.* 2 (2019), 970-978.
- (4) Z. Feng, *Int. J. Miner. Metall. Mater.* 28 (2021), 1549-1564.
- (5) F. Ozanam, *J. Mater. Science and Engineering B.* 213 (2016) 2-11

## Nanoparticules silicium-carbone pour batteries Li-ion à haute densité d'énergie

Antoine Desrues<sup>a</sup>, Martine Grandjean<sup>b,c</sup>, Cédric Haon<sup>b</sup>, Pascale Chenevier<sup>c</sup>, Nathalie Herlin<sup>a</sup>

<sup>a</sup>NIMBE, UMR 3685 CEA, CNRS, Université Paris-Saclay, CEA-Saclay, F-91191 Gif-sur-Yvette

<sup>b</sup> Université Grenoble Alpes, CEA-Liten, F-38054 Grenoble, France

<sup>c</sup> Université Grenoble Alpes, IRIG-SyMMES-CEA-Grenoble-France

Les batteries Li-ion, déjà largement utilisées pour l'électronique portable, sont maintenant très répandues pour les véhicules électriques. Ce marché en expansion rapide requiert des développements importants pour continuer à améliorer les performances des accumulateurs Li-ion notamment l'augmentation de la densité d'énergie pour accroître l'autonomie et la sécurité de fonctionnement. Aujourd'hui, l'une des voies pour améliorer l'autonomie est l'utilisation de silicium, grâce à sa capacité de stockage théorique dix fois supérieure, qui est l'un des candidats les plus prometteurs pour remplacer les anodes commerciales en graphite. Et pour diminuer les risques liés à l'utilisation d'électrolytes liquides inflammables présents dans les batteries commerciales, le développement des batteries tout-solide s'est grandement accéléré. Le remplacement du graphite par le silicium n'est pas aisé et malgré les nombreux efforts consacrés à l'amélioration des performances électrochimiques de ces matériaux, la synthèse à l'échelle et la stabilité en cyclage ne permettent pas encore un déploiement significatif dans les cellules commerciales. En effet, le processus de lithiation et de délithiation s'accompagne d'une variation volumique de l'alliage de 280 % (1). Ainsi, la couche de passivation à l'interface solide/électrolyte (SEI) se fracture et de nouvelles surfaces de silicium sont en permanence exposées, entraînant une perte rapide de capacité par consommation du lithium lors de la formation de cette SEI.

Au laboratoire, nous étudions plusieurs stratégies autour des nanomatériaux tels que des nanofils ou des nanoparticules afin d'évaluer l'influence de la taille et de la morphologie ou bien des nanoparticules d'alliages Si-Ge. Les travaux présentés ici s'intéressent à l'utilisation de nanoparticules de silicium recouvertes de carbone Si@C pour étudier l'influence de la chimie de surface. Ces matériaux sont obtenus par pyrolyse-laser à double étage (2).

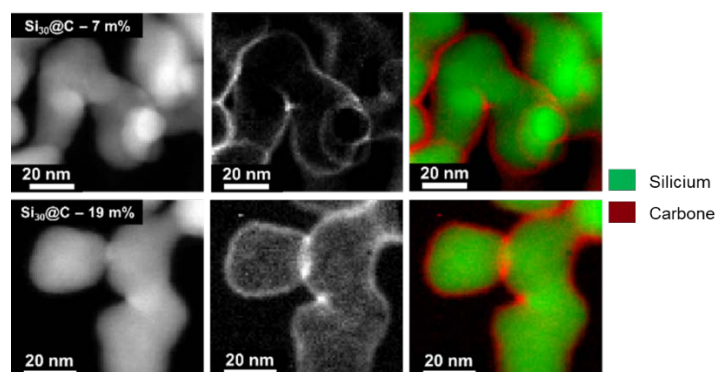


Figure 1 : Images STEM-EELS montrant le dépôt homogène de la couche de carbone sur les particules de silicium

Ce procédé de synthèse en phase gaz permet d'obtenir des nanoparticules de dimensions contrôlées avec un dépôt homogène de carbone en surface des nanoparticules. Les

nanoparticules de silicium sont synthétisées dans une première zone de réaction, et sont ensuite transférées dans une seconde zone où est effectué le dépôt de la coquille de carbone grâce à la dissociation d'un précurseur carboné par le laser. La séparation des deux zones de réaction permet l'obtention d'une interface nette, comme le montrent les images STEM-EELS de la Figure 1. Cette méthode permet de faire varier facilement la teneur en carbone. La coquille de carbone permet d'améliorer les performances du silicium en électrolyte liquide par une meilleure utilisation de la matière active et, pour la quantité de carbone la plus élevée, l'efficacité coulombique est également améliorée (Figure 2). La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) démontre clairement l'effet bénéfique de la coquille de carbone dans la diminution de la résistance de la SEI au premier cycle (3).

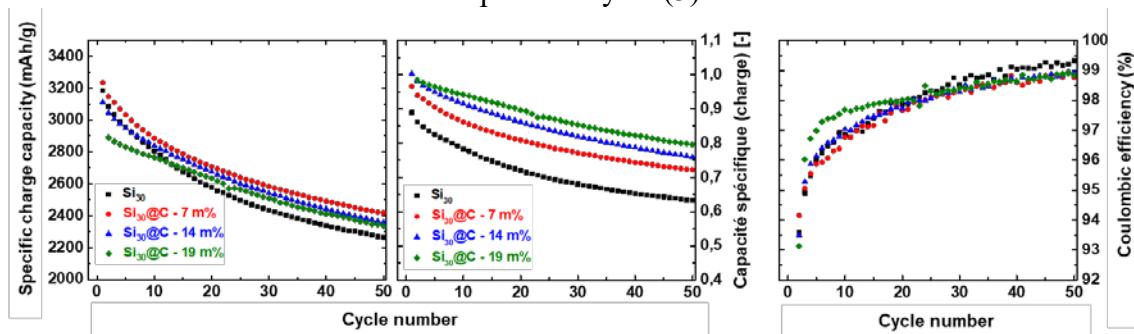


Figure 2 : Comparaison des performances électrochimiques des nanoparticules de silicium et des nanoparticules de silicium recouvertes de carbone

Des nanoparticules Si@C ont également été testées en accumulateur tout solide et comparées à d'autres types de matériaux silicium. L'électrolyte solide choisie est un composé commercial à base de soufre :  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$  (LPSCI) avec une conductivité ionique de  $9,3 \cdot 10^{-4} \text{ S/cm}$ . La rétention de capacité est améliorée en comparaison avec une poudre de silicium micronique et les nanoparticules présentent une augmentation de la polarisation au cours du cyclage réduite dans le cas d'une demi-pile. En cellules complètes (figure 3) face à de la NMC622, ces nanoparticules permettent d'obtenir une capacité spécifique réversible de l'ordre de  $120 \text{ mAh/g}_{\text{NMC}}$  soit environ  $2 \text{ mAh/cm}^2$ . La capacité spécifique est de  $50 \text{ mAh/g}_{\text{NMC}}$  au 150<sup>ème</sup> cycle, soit une rétention de capacité de 41% par rapport au 2<sup>ème</sup> cycle.

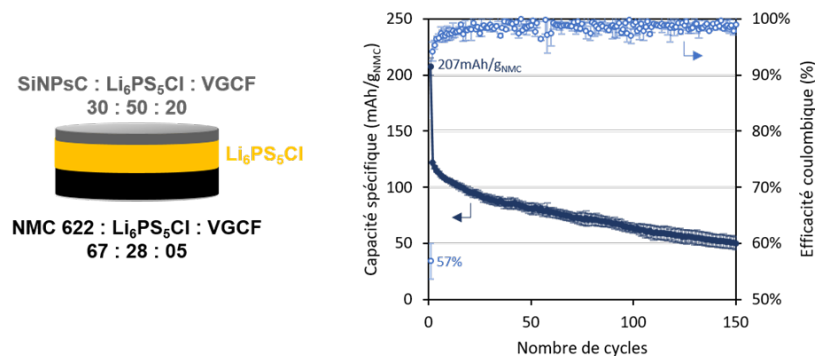


Figure 3 : Cellule tout solide Li-ion (à gauche) et Capacité spécifique en fonction de nombre de cycle (à droite)

### Références :

- (1) M. Obrovac et al., Chemical reviews 114 (2014), 11444
- (2) J. Sourice et al., ACS applied materials & interfaces 7 (2015), 6637
- (3) A. Desrues et al., Materials 2022, 15, 7990



## Confinement of Highly Concentrated Phosphonium-Based Ionic Liquid in a Polymeric Host Network

Boluwatife Igaroola<sup>a</sup>, Nicolas Dupre<sup>a</sup>, Bernard Lestriez<sup>a</sup>, Jean Le Bideau<sup>a</sup>, Iratxe De Meatz<sup>b</sup>, Patrick Howlett<sup>c</sup>, Maria Forsyth<sup>c</sup>.

<sup>a</sup> Institut des Matériaux Jean Rouxel UMR 6502 CNRS – Université de Nantes.

2 rue de la Houssinière, BP 32229, 44322 Nantes Cedex 03, France.

<sup>b</sup> CIDETEC – Member of Basque Research Technology & Research.

Paseo Miramon, P.º de Miramón, 196, 20014 Donostia-San Sebastian, Gipuzkoa, Spain.

<sup>c</sup> Institute for Frontier Materials (IFM) - Deakin University.

Waurm Ponds VIC 3216, Australia

boluwatife.igbaroola@cnrs-immn.fr

Lithium-ion batteries (LIBs) have become the dominant energy storage technology for various applications, such as electric vehicles, consumer electronics, and renewable energy systems. The anode is one of the critical components in LIBs, determining the battery's energy density, cycle life, and safety. Traditionally, graphite has been used as the anode material in LIBs due to its stability, low cost, and low impedance. However, the demand for higher energy density and longer battery life has driven the exploration of alternative anode materials, such as silicon. Silicon has a high theoretical capacity (3578 mAh/g) compared to graphite (372 mAh/g), and the potential to significantly increase the energy density of LIBs<sup>1</sup>. Despite its advantages, the use of silicon anodes in LIBs is challenging due to the expansion and contraction of silicon during cycling, which causes pulverization of the Si particles, capacity fading and unstable SEI, ultimately reducing the battery's capacity and performance. Despite these challenges, research into silicon anodes for LIBs has been ongoing, and various strategies such as nanostructuring, encapsulation, and exploring new electrolytes are being explored to mitigate these issues and improve the performance of silicon anodes in LIBs<sup>2</sup>.

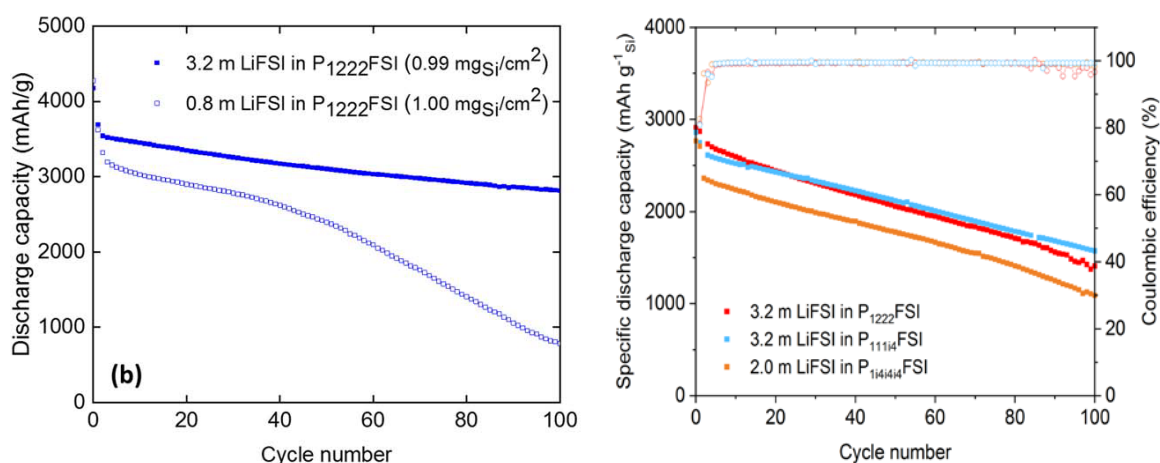


Figure 1: a) Comparison of the electrochemical behaviour of Si negative electrode at 50 °C in low and high-salt concentration phosphonium ionic liquid electrolyte. b) Electrochemical performance of Si/NMC622 cells at 50°C showing the Si specific capacity vs. cycle number of the cells cycled in the superconcentrated IL electrolytes<sup>1,3</sup>

Arano *et al.* previously demonstrated that P<sub>1111</sub>i4FSI-LiFSI ionic liquid (IL) electrolytes outperform classical carbonate-based electrolytes for Si electrodes, with improved performance as the LiFSI salt concentration increases from 0.8 m to 3.2 m<sup>l</sup>. The use of a super concentrated (3.2 m LiFSI) IL electrolyte was shown to improve capacity retention (about 80%) after 100 cycles in half-cells (Figure 1a). However, the electrochemical behaviour of this super concentrated electrolyte in Si // NMC622 full cells differs from what was obtained in half-cells, showing a gradual and steeper capacity decay (Figure 1b)<sup>3</sup>. Our study aims to investigate the formation and evolution of the SEI obtained in both half-cell and full-cell configurations, using techniques such as MAS NMR, XPS, SEM, and STEM-EDX to determine the SEI composition, amount, and morphology. The goal is to understand the influence of SEI properties on the electrochemical performance and the relationship of the electrolyte chemistry to the SEI properties.

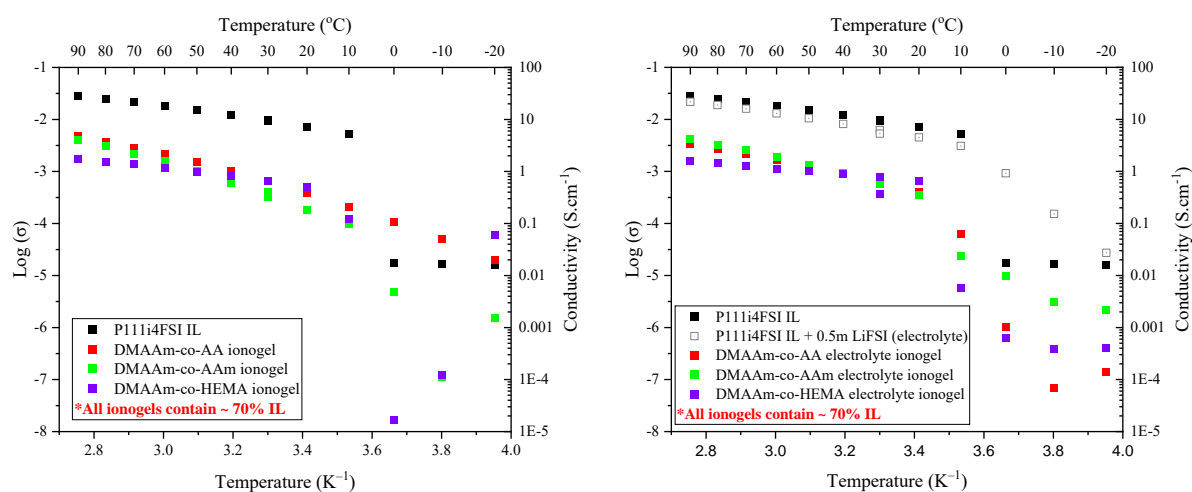


Figure 2: Conductivity measurements of the pristine P<sub>1111</sub>i4FSI IL and their corresponding copolymer ionogels prepared a) before b) after the addition of 0.5m LiFSI salt.

Studies have also shown that by confining ionic liquids (ILs) in microporous host networks made of organic or inorganic materials, an ionogel can be created, which demonstrates liquid-like conductivities despite being a macroscopically solid material. Recently, a study demonstrated the synthesis of ultra-tough and stretchable ionogels through the in situ phase separation technique. This approach involves a simple one-step method to copolymerize two monomers with distinct solubility of the corresponding polymers in an ionic liquid<sup>4</sup>. In this study, we adapted this method to create ionogels from P<sub>1111</sub>i4FSI IL for all-solid-state battery (ASSB) applications. This ionogel will act as the binder, electrolyte, and separator for Si-negative electrodes in LIBs further improving the performance and energy density. The ionogels exhibited high ionic conductivities (Figure 2) and good mechanical properties. However, optimizing the ionogels for our preferred application requires a balance between these two properties.

#### Références :

- (1) K. Araño, N. Dupre *et al.* J. Electrochem. Soc. 167 (2020) 120520
- (2) K. Araño, N. Dupre *et al.* ACS Applied Materials & Interfaces 13 (24) (2021) 28281.
- (3) K. Araño, N. Dupre *et al.* ACS Applied Materials & Interfaces 14 (47) (2022) 52715.
- (4) M. Wang, P. Zhang *et al.* Nat. Mater. 21 (2022) 359.

## Alkali shuffling in honeycomb layered oxides

Eunice Mumba Mpanga<sup>a,b</sup>, Romain Berthelot<sup>a,b</sup>

<sup>a</sup> Institut Charles Gerhardt Montpellier UMR 5253 CNRS-UM-ENSCM

<sup>a</sup> Pôle chimie Balard – 1919 route de Mende, 34293 Montpellier, France

<sup>b</sup> Réseau sur le Stockage Electrochimique de l’Énergie (RS2E)

<sup>b</sup> 15 rue Baudelocque, 80039 Amiens, France

Layered alkali transition metal oxides have aroused great interest in the field of solid-state chemistry for decades.

Their crystal structure can be described tacking of transition metal layers made of edge-sharing octahedra, with alkali elements occupying the interlayer space along the  $C_{hex}$  axis. Cationic substitutions into the transition metal layer are possible thanks to the ionic radii similarity of many chemical elements in octahedral symmetry. The best examples are the standard electrode  $LiCoO_2$  and its analogues  $Li(Ni,Co,Mn)O_2$  and  $Li(Ni,Co,Al)O_2$  designed to enhance the electrochemical performance. The layered structure can be also tuned considering different possible stackings whether the alkali cations adopt octahedral, tetrahedral or prismatic sites.

In comparison to the works dealing with cationic substitutions inside the transition metal layer, investigations inducing mixing of alkali elements are scarce. It appears challenging to combine different alkali cations in the same layer because of the important ionic size difference. It is however not impossible, for example in the complete solid solution  $Li_{1-x}Na_xNi_{2/3}Sb_{1/3}O_2$ , for which single-phase compositions could be stabilized at room temperature with an efficient quenching.<sup>2</sup> Besides a random distribution, alkali ions could be localized in distinct and alternated layers, therefore forming intergrowth structures such as OP4- $Li_xNa_yCoO_2$ .<sup>3</sup> Another example is the composition  $Na_{1/2}K_{1/2}Ni_{2/3}Te_{1/3}O_2$  (or  $NaKNi_2TeO_6$ ) displaying alternated P2-type layers of sodium and potassium, with an additional in-plane Ni/Te honeycomb cationic ordering.<sup>4,5</sup>

In the present work, we have undertaken the exploration of the ternary phase diagram  $Li_2Ni_2TeO_6$ – $Na_2Ni_2TeO_6$ – $K_2Ni_2TeO_6$  in order to find new alkali-mixed layered compositions. Whereas P2-type  $Na_2Ni_2TeO_6$  and  $K_2Ni_2TeO_6$  are obtained by direct solid-state synthesis,  $Li_2Ni_2TeO_6$  is only prepared by topotactic ionic exchange, with lithium cations in tetrahedral or octahedral sites.<sup>6-8</sup> We believe that investigating this ternary system could bring significant insights to further rationalize the existence of alkali-mixed layered compositions.

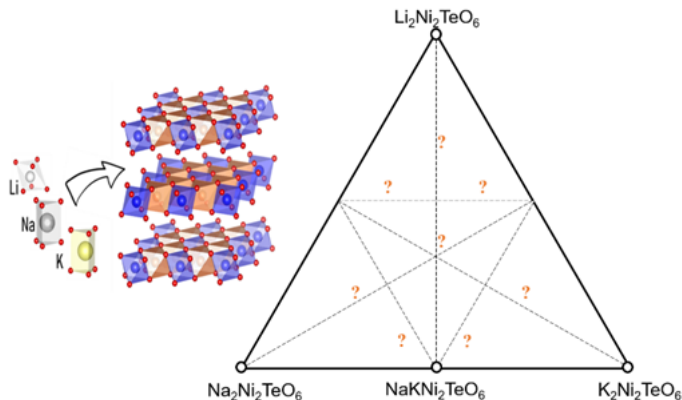


Figure 1: General structure of  $A_2Ni_2TeO_6$  compounds and the corresponding phase diagram.

In this presentation we will describe the solid-state exploration of this ternary system which revealed three new alkali-mixed compositions gathering two or even three alkali cations. The challenging structural investigation of these new phases especially lies on localizing the alkali cations and on the possible presence of stacking defects, and consequently forced us to combine multiple characterization techniques. Whereas diffraction techniques (lab and synchrotron XRD, ND) show long-range alternation of alkali layers, local analyses like high-resolution TEM and solid-state NMR reveal a more complex picture at the atomic scale.

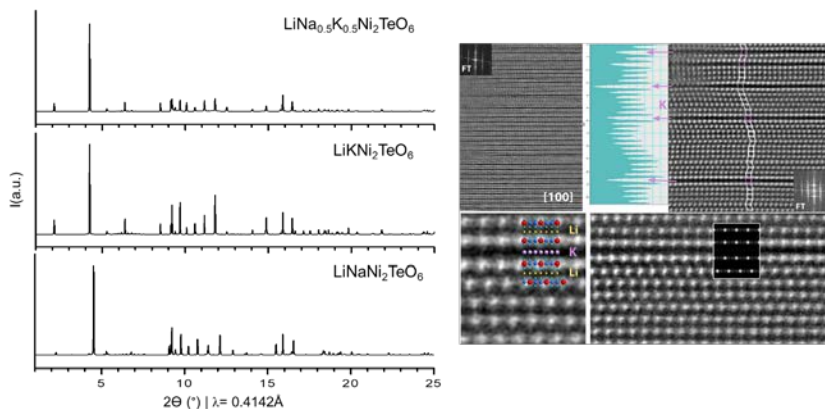


Figure 2: Synchrotron XRD patterns of new alkali-mixed compositions and high-resolution TEM image showing the alkali layer alternation in the case of  $LiKNi_2TeO_6$ .

These alkali-ordered compositions could be sometimes obtained through a unique heating, but also by solid reaction between alkali precursors. Thanks to diffraction analysis under heating temperature, we could reveal a formation triggered at very moderate temperatures, certainly driven by the high mobility of alkali cations inside these layered structures. However, a topotactic ionic exchange seems to be discarded for the benefit of a classical nucleation/growth process.

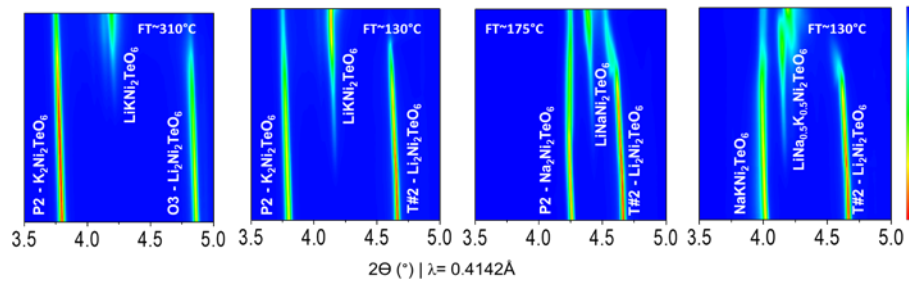


Figure 3: Synchrotron XRD contour plots to follow the formation of alkali-mixed phases.

#### References

1. C. Delmas, C. Fouassier, P. Hagenmuller, *Physica B+C* **99** (1980) 81.
2. C. Vallée, M. Saubanière, P. Sanz-Camacho, *Inorg Chem* **58** (2019) 11546.
3. R. Berthelot, M. Pollet, D. Carlier, *Inorg Chem* **50** (2011) 2420.
4. T. Masese, Y. Miyazaki, G. Kanyolo, *Nature Commun* **12**, (2021) 4660.
5. R. Berthelot, J. Serrano-Sevillano, B. Fraisse, *Inorg Chem* **60** (2021) 14310.
6. M. Evstigneeva, V. Nalbandyan, A. Petrenko, *Chem Mater* **23** (2011) 1174.
7. T. Masese, K. Yoshii, Y. Yamaguchi, *Nature Commun* **9** (2018) 3823.
8. N. Grundish, I. Seymour, G. Henkelman, *Chem Mater* **32** (2019) 9379.

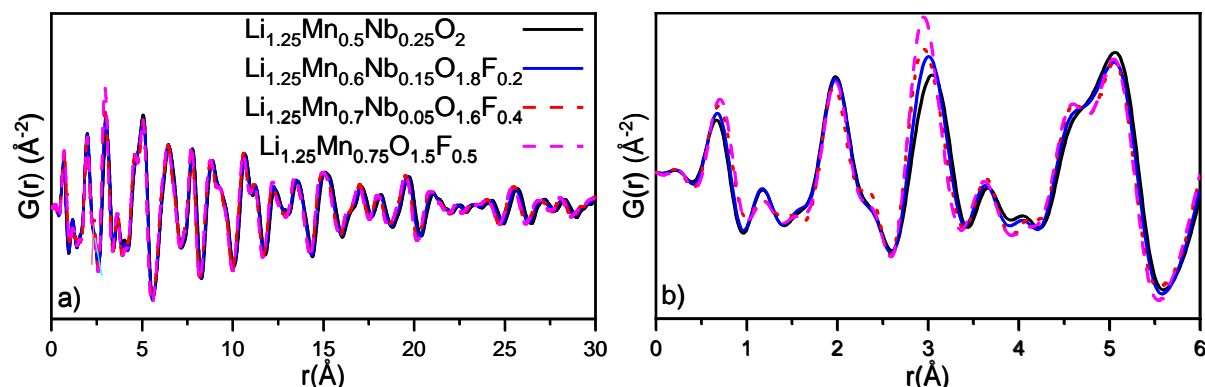
## A study of fluorine impact on the structure and electrochemical behaviour of Lithium rich – Manganese – Niobium Oxyfluorides disordered rocksalts type materials as positive electrodes for Li-ion battery.

Quentin Deville<sup>a</sup>, Benoît Mortemard de Boisse<sup>b</sup>, Marie Guignard<sup>a,c</sup>, Dany Carlier<sup>a,c</sup>

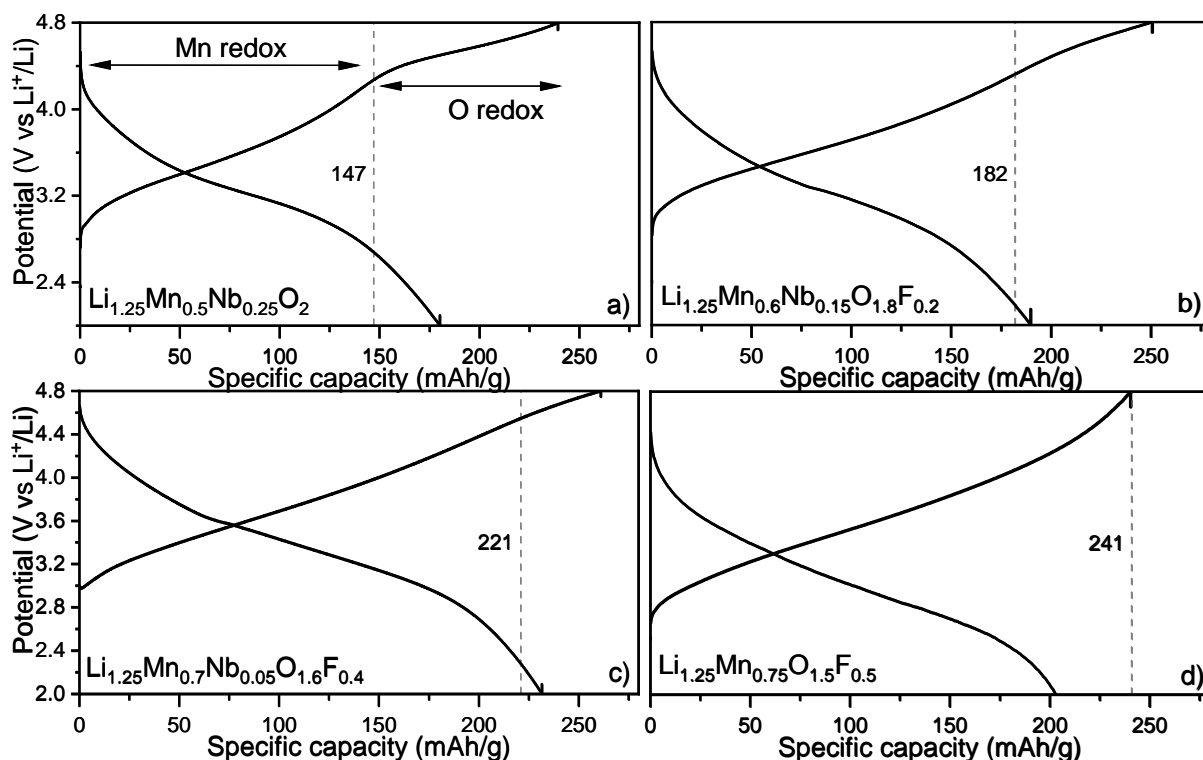
- a) Univ. Bordeaux, CNRS, Bordeaux INP, ICMCB, UMR 5026, F-33600 Pessac, France  
 b) SAFT, 111-113 Bd Alfred Daney, 33074 Bordeaux, France  
 c) RS2E, Réseau Français sur le Stockage Electrochimique de l'Energie, FR CNRS #3459, Amiens F-80039 Cedex 1, France

Lithium rich disordered rocksalts (Li-rich DRS) are a sustainable Nickel and Cobalt free alternative to lamellar oxides for Li-ion batteries applications. With a 3 dimensional structure and high theoretical electrochemical performances ( $\approx 300$  mAh/g), Li-rich DRS are expected to show higher structural stability and capacities than their lamellar counterparts<sup>1</sup>. Two mechanisms occurs in the selected potential window : the transition metal redox reaction (TM-redox) that takes place at lower voltage and the Oxygen redox (O-redox) taking place at higher voltage<sup>2</sup>. Unfortunately, O-redox in Li-rich DRS is not a fully reversible phenomenon and possess a slower kinetic than the TM-redox, inducing a strong polarisation at high potentials and making materials exhibiting non-reversible O-redox hard to use at industrial scale<sup>3</sup>. Fluorination has been reported as an answer to limit O-redox impact on the electrochemical loss of performances.

Here we used mechno-synthesis as an effective synthesis route to synthesize several compounds with the general formula  $Li_{1.25}Mn_{0.5+\frac{y}{2}}Nb_{0.25-\frac{y}{2}}O_{2-y}F_y$ , from  $y = 0$  to  $y = 0.5$ . The short-range and long-range order structures of these phases were studied for NMR, PDF and X-ray diffraction. All these techniques tend to show that all the compositions belong to the same solid solution with a statistical distribution of both cations and anions over the different atomic sites that they could occupy



**Fig 1:** a) PDF reduced on a window determined by particle sizes (3 nm). b) Zoom on the solid solution behaviour of  $Li_{1.25}Mn_{0.5+\frac{y}{2}}Nb_{0.25-\frac{y}{2}}O_{2-y}F_y$  serie



**Fig 2 :** 1<sup>st</sup> cycle at C/20 in half cells vs Li of  $\text{Li}_{1.25}\text{Mn}_{0.5+\frac{y}{2}}\text{Nb}_{0.25-\frac{y}{2}}\text{O}_{2-y}\text{F}_y$  serie between 2.0 and 4.8 V (vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$ ). Dashed lines indicates capacity corresponding to the full oxidation of Mn(III) to Mn(IV)

Coupled electrochemical cycling with ex situ XAS measurements exhibited Mn-redox and O-redox as successive mechanisms and we reported a net gain of capacity when Mn content was allowed to be increased thanks to fluorination (Fig 2). We showed that a compromise between high fluorine amounts and highest capacities existed for the compositions  $y = 0.3$  which seemed to be the most promising to ensure extended cycling with moderate loss of capacity, acceptable chemical stability and statistical levels of disorder.

- (1) Chen, D.; Ahn, J.; Chen, G. *ACS Energy Lett.* **2021**, 1358–1376. <https://doi.org/10.1021/acseenergylett.1c00203>.
- (2) Geng, F.; Hu, B.; Li, C.; Zhao, C.; Lafon, O.; Trébosc, J.; Amoureux, J.-P.; Shen, M.; Hu, B. *J. Mater. Chem. A* **2020**, 8 (32), 16515–16526. <https://doi.org/10.1039/D0TA03358H>.
- (3) Kawai, K.; Shi, X.-M.; Takenaka, N.; Jang, J.; Mortemard de Boisse, B.; Tsuchimoto, A.; Asakura, D.; Kikkawa, J.; Nakayama, M.; Okubo, M.; Yamada, A. *Energy Environ. Sci.* **2022**, 10.1039/D1EE03503G. <https://doi.org/10.1039/D1EE03503G>.
- (4) Guegan, D. Thèse Université de Grenoble-Alpes, CEA, 2021 : Stabilisation de matériaux d'électrode positive pour batteries Li-ion de structure désordonnée type NaCl: synthèse et caractérisation. 175.

## Nouveaux matériaux d'électrodes positives pour batteries K-ions

Armance Sagot<sup>a,c</sup>, Lorenzo Stievano<sup>b,c</sup>, et Valérie Pralong<sup>a,c,\*</sup>

<sup>#</sup> Normandie Univ, Ensicaen, Unicaen, CRISMAT, 6 Bd du Maréchal Juin, 14000 Caen France

<sup>b</sup> ICGM, Balard Recherche, Pôle Chimie, UMR 5253, 1919 Rte de Mende, 34293 Montpellier Cedex 5 France

<sup>&</sup> Réseau sur le Stockage Electrochimique de L'Énergie (RS2E), Amiens, France

\*valerie.pralong@cnr.fr

Les batteries au potassium présentent deux avantages majeurs, le faible coût du potassium, 7<sup>ème</sup> élément le plus répandu de la croûte terrestre, et son potentiel redox très négatif, similaire à celui du lithium<sup>1-3</sup>. Ces batteries deviendraient avantageuses par rapport au lithium si leur durée de vie ainsi que leur capacité étaient améliorées<sup>4</sup>. Pour réussir à développer des batteries potassium-ion (KIB) d'intérêt commercial, il est nécessaire de trouver de nouveaux matériaux de cathode.

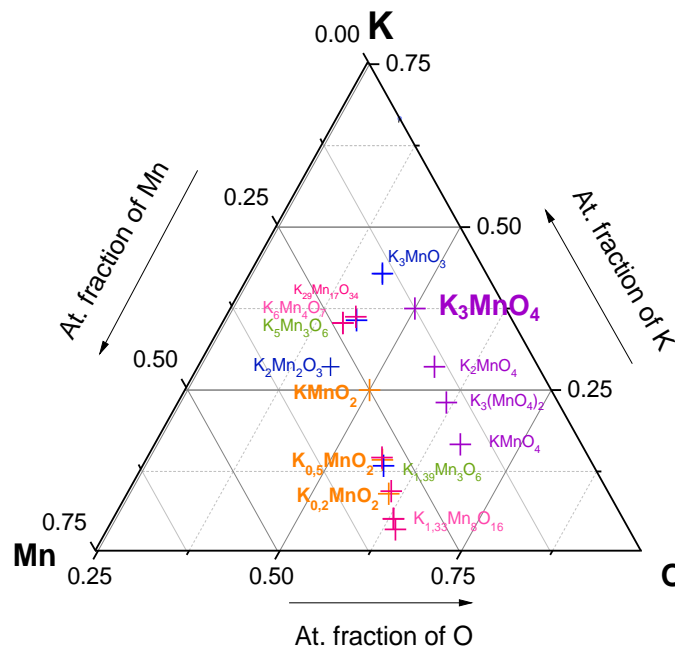


Figure 1 : Graphique ternaire des phases existantes du système K – Mn – O

Ces matériaux doivent être non toxiques, peu coûteux, facile à préparer et doivent présenter un chemin de diffusion du potassium raisonnable pour améliorer la capacité. Nous avons ici choisi d'explorer le système peu cher et non toxique K-Mn-O. Dans ce système, seuls les matériaux bidimensionnels de type  $K_xMnO_2$ <sup>5,6</sup> ont été étudiés comme matériaux d'électrodes pour les KIB. Pourtant de nombreuses compositions, riches en potassium, ont été reportées pour leurs propriétés magnétiques (Fig. 1). C'est le cas par exemple de la composition  $K_xMnO_4$  avec  $x = 2, 3, 4$ . C'est donc cette composition que nous avons choisi d'étudier comme matériaux de cathode. Nous montrerons que la phase  $K_3MnO_4$  présente une capacité

réversible de 70mA/g dans la fenêtre de potentiel 1.6-3.5V vs K<sup>+</sup>/K pour un régime de C/20 (Fig. 2).

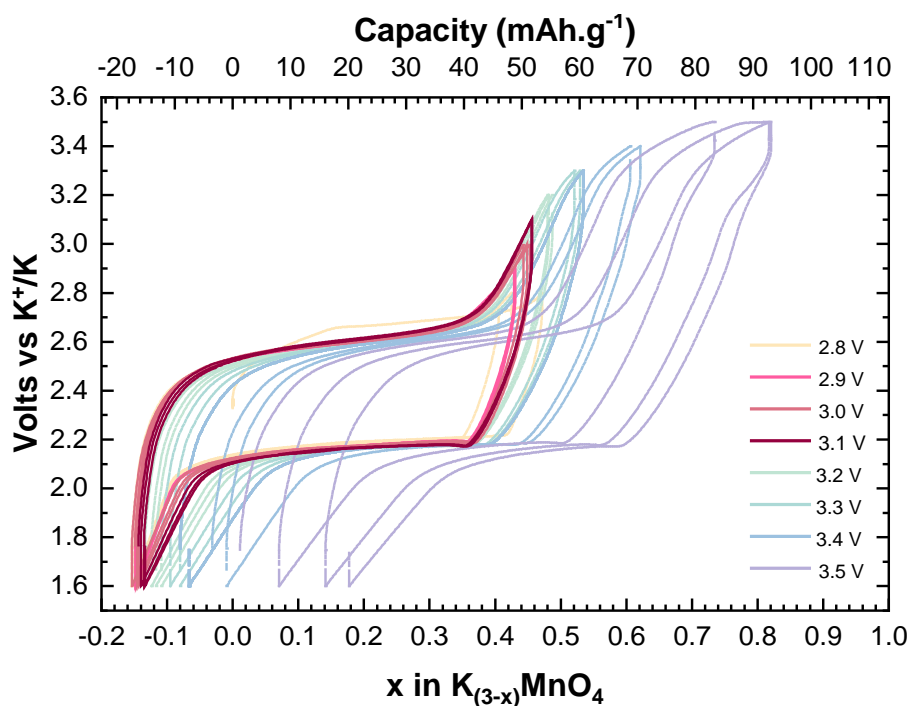


Figure 2 : Courbes de potentiel incrémentale vs. Composition de  $K_3MnO_4$  à un C/20 rate pour la fenêtre de potentiel 3.5V – 1.6V

Dans notre présentation, nous détaillerons la synthèse utilisée et discuterons des relations structure/propriétés de cette famille de matériaux<sup>7</sup>.

## Références

1. Zhang, X., Yang, D., Rui, X., Yu, Y. & Huang, S. Advanced cathodes for potassium-ion battery. *Curr. Opin. Electrochem.* **18**, 24–30 (2019).
2. Kubota, K., Dahbi, M., Hosaka, T., Kumakura, S. & Komaba, S. Towards K-Ion and Na-Ion Batteries as “Beyond Li-Ion”. *Chem Rec* **18**, 22 (2018).
3. Kim, H. *et al.* Recent Progress and Perspective in Electrode Materials for K-Ion Batteries. *Adv. Energy Mater.* **8**, 1702384 (2018).
4. Zhang, W., Liu, Y. & Guo, Z. Approaching high-performance potassium-ion batteries via advanced design strategies and engineering. *Sci. Adv.* **5**, eaav7412 (2019).
5. Liu, T. *et al.* Insight of K-deficient layered  $K_xMnO_2$  cathode for potassium-ions batteries. *J. Energy Chem.* **64**, 335–343 (2022).
6. Kim, H. *et al.* Investigation of Potassium Storage in Layered P3-Type  $K_{0.5}MnO_2$  Cathode. *Adv. Mater.* **29**, 1702480 (2017).
7. A. Sagot *et al.*, under submission, 2023



## Electrode fabrication for lithium-ion batteries for electric vehicle application via a dry process

Jesus Alberto Barreras Uruchurtu<sup>a,b</sup>, Bernard Lestriez<sup>a</sup>, Nicolas Besnard<sup>b</sup>, Stéphane Bizet<sup>c</sup>, Samuel Devisme<sup>c</sup>, Lauréline Marchal<sup>d</sup>,

<sup>a</sup> Nantes Université, CNRS, Institut des Matériaux de Nantes Jean Rouxel, IMN, F-44000 Nantes, France

<sup>b</sup> Renault - Technocentre

1 avenue du Golf - 78288 Guyancourt - France

<sup>c</sup> Arkema - Centre de recherche de Serquigny (CERDATO)

Route du Rilsan 27470 Serquigny - France

<sup>d</sup> Arkema - Centre de recherche de Pierre-Bénite (CRR)

Rue Henri Moissan - CS 42063 69491 Pierre-Bénite Cedex - France

Lithium-ion batteries have become the main energy storage technology for consumer electronics and electric vehicles (EV). However, despite their widespread use, there are still way of improvement of these batteries. Among the most significant challenges are energy density increasing, cost reduction, as well as cradle-to-gate (battery manufacturing) CO<sub>2</sub>eq emissions reduction. To address these challenges, researchers are continuously exploring new materials, technologies and manufacturing processes.

Conventional lithium-ion battery cathodes are fabricated by coating organic solvent-based slurries onto aluminum current collectors. These slurries contain an electrochemical active material, a conductive carbon, a binder, and a solvent (to form a binder solution). A widely used binder/solvent used in Li-ion batteries is polyvinylidene difluoride (PVDF), dissolved in N-methylpyrrolidone (NMP). Recently, there has been a growing interest in developing new manufacturing processes for electrode films that are more environmentally friendly and economically viable. One such approach is to eliminate the use of NMP, which is a hazardous solvent and whose evaporation, recovery and recycling has a high energetic and cost for battery manufacturers.<sup>1-2</sup>

Electrode fabrication processes that dispense completely the use of any solvent are known as dry processes. Some types of dry processes include the Maxwell-type<sup>3-4</sup>, the extrusion<sup>5-6</sup>, and the one that we will be focalizing in this work, electrostatic spraying.<sup>7-9</sup> To fabricate electrodes with this method, we first mix the powder components (NMC 622 for cathodes and graphite for anodes, carbon black C65 as conductive carbon, and PVDF as binder) using a paddle mixer (*Fig. 1a*). Then, the electrode mix powder is fed to an electrostatic spray gun. Then, a high voltage is applied to the powder, which then gets ionized, forming a cloud of charged particles. The charged particles are then accelerated towards the substrate (which is the metallic current collector grounded to the earth), where they form a uniform and continuous coating layer (*Fig. 1b*). Once the electrode coating is formed, we calendar the electrode using high temperature rolls to form a consolidated electrode with the porosity we determined (*Fig. 1c*).

This change in the manufacturing process can impact the electrode characteristics and therefore the battery performance. The electrode characteristics that can be affected by the manufacturing process include homogeneity of distribution, porosity, adhesion, and cohesion between inorganic particles, as well as with the current collector. These characteristics, in turn, can affect

the electrochemical performance of the electrode, such as the capacity, cycle life, and rate capability.<sup>10-14</sup>

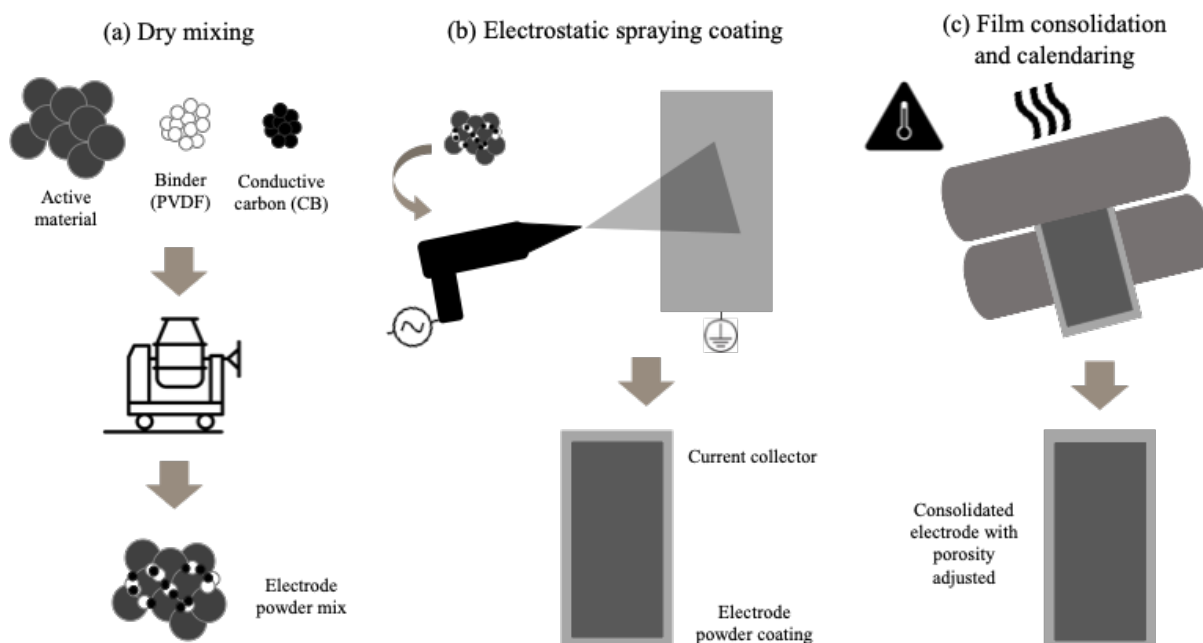


Figure 1. Steps in electrode fabrication using electrostatic spraying: (a) dry mixing, (b) electrostatic spraying coating and (c) film consolidation and high temperature calendaring.

In this work, we use electrostatic spraying to fabricate anodes. Our focus is on characterizing all relevant properties, including electrochemical, mechanical and morphology, to compare our electrodes with reference electrodes who are fabricated with traditional slurry method. Our investigations suggest that our fabrication methods are viable alternatives for producing electrodes with comparable properties to those fabricated using traditional methods (even transposable to cathodes). Overall, our work provides insights into new and promising methods for fabricating high-quality electrodes with high mass loadings for use in a variety of electrochemical applications such as EVs.

## References:

- (1) D.L. Woodm J. Li, C. Daniel. *J. Power Sourc.* 275 (2015) 234.
- (2) P.A. Nelson, S. Ahmed, K.G. Gallagher, D.W. Dees. *Modeling the Performance and Cost of Lithium-Ion Batteries for Electric- Drive Vehicles*, third edition (2019) 82.
- (3) P. Mitchell, L. Zhong, X. Xi. *Recyclable dry particle [...]* US20060137158. (2006).
- (4) P. Mitchell, L. Zhong, X. Xi. *Recyclable dry particle[...]* US7342770 (2008).
- (5) M. Gueguen, M. Billion, H. Majastre. *Method of manufacturing a multilayer electrochemical assembly comprising an electrolyte between two electrodes, and an assembly made thereby.* US005593462A (1997).
- (6) S. El Khakani et al. *Journal of Power Sources* 454 (2020).
- (7) B. Ludwig, Z. Zheng, W. Shou et al. *Sci Rep* 6 (2016) 23150.
- (8) D. W. Park, N.A. Caas, N. Wagner, K.A. Friedrich. *J. Power Sourc.* 306 (2016) 758.
- (9) M. Al-Shroofy et al. *J. Power Sources* 352 (2017) 187.
- (10) A. Kraysberg, Y. Ein-Eli *Adv. Energy Mater.* 6 (2016) 1600655.
- (11) D. Mohanty, E. Hockaday, J. Li, D.K. Hensley, C. Daniel, D.L. Wood III, *J. Power Sources* 312 (2016) 70.
- (12) W. B. Hawley, J. Li, *J. Energy Storage* 25 (2019) 100862
- (13) F-Y. Su, L-Q. Dai, X-Q. Guo, L-J. Xie, G-H. Sun, C-M. Chen *J. Energy Storage* 14 (2017) 82.
- (14) H. Bockholt, M. Indrikova, A. Netz, F. Golks, A. Kwade, *J. Power Sources* 325 (2016) 140

## Analyse de l'évolution des courbes électrochimiques pour suivre les mécanismes de dégradation des batteries Li-ion

Matheus Leal de Souza<sup>a</sup>, Mathieu Morcrette<sup>a</sup>, Patrice Simon<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Laboratoire de Réactivité et Chimie des Solides, LRCS – CNRS UMR 7314

<sup>a</sup> 15 Rue Baudelocque – 80039 Amiens

<sup>b</sup> Centre Inter-universitaire de Recherche et d'Ingénierie des Matériaux, CIRIMAT – CNRS UMR 5085

<sup>b</sup> 118 Route de Narbonne – 31062 Toulouse

À fin de comprendre le vieillissement des batteries Li-ion une large gamme de techniques est employé et parmi lesquelles figurent les techniques électrochimiques. Si la voltamétrie cyclique, la titrage GITT et la spectroscopie d'impédance électrochimique sont bien connues et référencées, les méthodes du  $dQ/dV$  et surtout du  $dV/dQ$  sont encore très sous exploités bien qu'ils puissent déterminer les mécanismes de dégradation, les quantifier et les associer à une électrode ou à l'autre. Basés sur l'analyse fine des courbes ExQ et le suivi de leur dynamique au cours de l'utilisation des batteries, les combiner permet de suivre la consommation irréversible des ions  $\text{Li}^+$ , les éventuelles modifications chimiques ou pertes massiques de matériau actif d'une électrode et l'augmentation d'impédance.

Pour visualiser ces courbes il est utilisé le logiciel ouvert de visualisation  $dQ/dV$  et  $dV/dQ$  (<https://doi.org/10.1002/batt.202200378>)(1) nommé EVA. Il permet aussi de faire la reconstruction de la courbe ExQ d'une cellule complète à partir des courbes ExQ de ses demi-cellules, leurs masses et positions relatives (slippage) sous certaines conditions de cyclage (Fig 1).

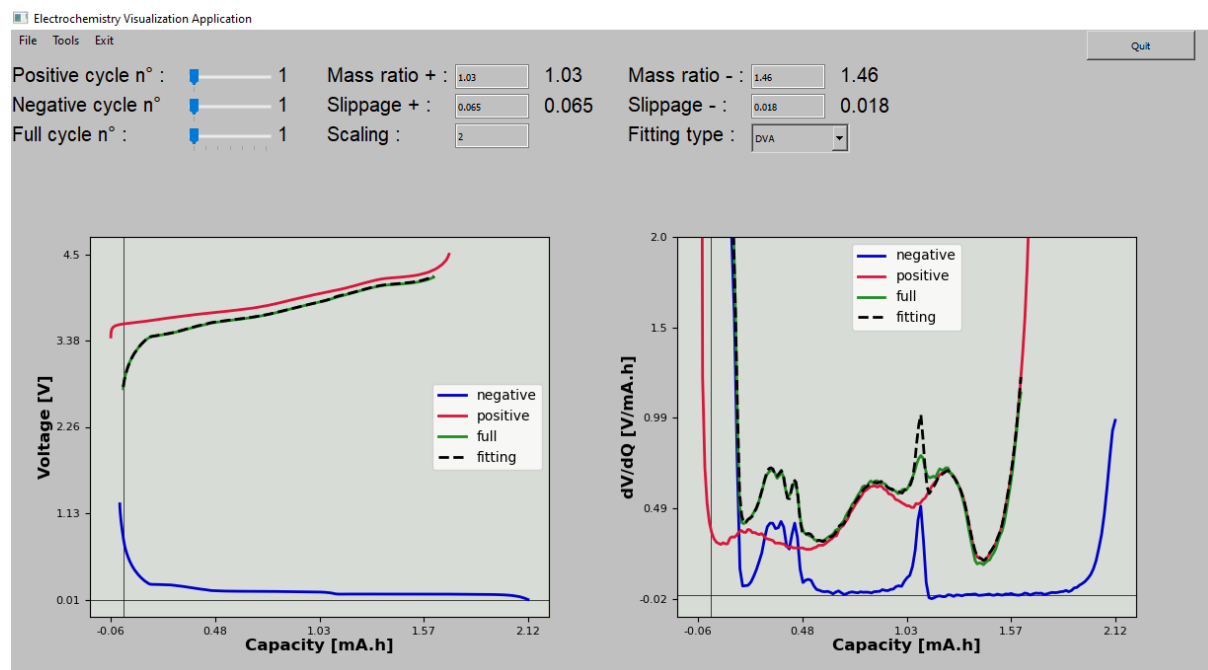
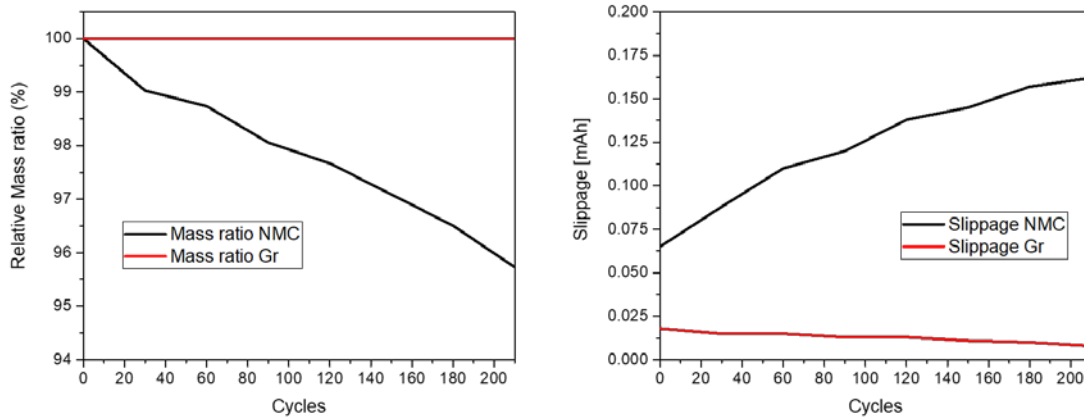


Figure 1 : Fitting  $dV/dQ$  d'une cellule NMC811/Graphite sur le logiciel EVA

La nécessité de comprendre les principes des techniques et comment le protocole de cyclage peut impacter le résultat est toutefois essentiel pour adapter le cyclage à la chimie de la batterie en utilisant des cycles de contrôle, qui sont la base d'analyse de la dégradation des électrodes exposées à un régime de vieillissement. Une fois que les techniques sont bien employées, il est possible de suivre *operando* les étapes de la dégradation (Fig. 2). L'approche de diffusion de ces méthodes à partir de cette présentation englobe aussi l'interprétation des effets de sources différentes de dégradation sur les courbes ExQ à partir des exemples réels de cellules NMC811/Gr, LFP/Gr, LFP/SiGr et d'autres.



*Figure 2 : Masse et slippages des électrodes d'une batterie au cours du vieillissement*

Références :

(1) Matheus Leal de Souza, Marc Duquesnoy, Mathieu Morcrette, Alejandro Franco, *Batteries & Supercaps* vol 6 (2022)

## Rechargeable high energy density Aluminium ion-batteries: structural defect engineering

Maxime Sorriaux<sup>a</sup>, Damien Dambournet<sup>a</sup>

<sup>a</sup> PHENIX, Sorbonne Université

The development of Al-ion batteries (AIBs) is foreseen as a complementary solution to Li owing to elemental abundance and expected high volumetric energy density. The major challenge is related to the design of the electrode materials capable of reversibly insert  $\text{Al}^{3+}$  ions within the host framework.  $\text{Al}^{3+}$  ions present a strong polarization power, which strongly distorts the electron clouds of the host's anions. This makes it particularly challenging to achieve reversibility. Moreover,  $\text{Al}^{3+}$  ions insertion mechanisms are poorly known. For these reasons, few Al-ion batteries electrode materials are known. Titanium oxides have already been proposed as electrode materials. Here we propose a lepidocrocite type  $\text{TiO}_2$ . This disordered material presents a local layered structure, stabilized by a layer of  $\text{H}_2\text{O}$ . Incomplete condensation has generated titanium vacancies, inside the material. These defects are stabilized by four  $\text{H}^+$  ions, bonded to O atoms, around the vacancies. The material can accommodate up to 33% of titanium vacancies. These vacancies would then act as insertion sites for the  $\text{Al}^{3+}$  ions. The electrochemical behaviour of the material has been tested under galvanostatic cycling. A 250 mA.h/g specific capacity have been reached, on the first cycle, under a 20 mA/g current density. This result asserts the electrochemical activity of the lepidocrocite type  $\text{TiO}_2$ . However, the specific capacity decreases upon cycling. This result seems to indicate a structural rearrangement in the electrode material, causing a decay of aluminium insertion - and so of the specific capacity. Nonetheless, experimental observations are questioning the role of the electrolyte. Commonly, AIBs are using chloroaluminates ionic liquids (IL), as electrolytes. These highly acidic IL are supposed to be stable and suitable for aluminium electrochemistry. The most studied IL - namely  $\text{EMImAlCl}_4$  - is composed of  $\text{EMIm}^+$ ,  $\text{AlCl}_4^-$ , and  $\text{Al}_2\text{Cl}_7^-$  ions. Only the dimer splitting reaction:  $4 \text{Al}_2\text{Cl}_7^- \rightarrow \text{Al}^{3+} + 7 \text{AlCl}_4^-$  is exploited, during the electrochemical test. However, parasitic behaviours (such as colour change, and bubbles formation) have been observed. These are suspected to symptomatic of the electrolyte degradation, upon electrochemical cycling. The origin of these phenomena is still unknown, but several hypotheses have been made, and are still under investigations. In the end, this would question the use of chloroaluminate IL, such as  $\text{EMImAlCl}_4$ , for following AIBs developments.

During my presentation, I will first present the synthesis and the characterization of the electrode material. I will then show the electrochemical results, and I will later discuss the experimental observations about the electrolyte.



## **Influence des conditions de dépôt par pulvérisation cathodique sur des films minces de nitrure de métaux de transition (MoN, VN)**

Aiman Jroni<sup>1,2</sup>, Kevin Robert<sup>1</sup>, Christophe Lethien<sup>1,3,4</sup> & Pascal Roussel<sup>2</sup>

<sup>1</sup> *Institut d'Electronique, de Microélectronique et de Nanotechnologies, Université de Lille, CNRS, Université Polytechnique Hauts-de-France, UMR 8520 - IEMN, F-59000 Lille, France*

<sup>2</sup> *Unité de Catalyse et de Chimie du Solide (UCCS), Université de Lille, CNRS, Centrale Lille, Université d'Artois, UMR 8181 – UCCS, F-59000 Lille, France*

<sup>3</sup> *Réseau sur le Stockage Electrochimique de l'Energie (RS2E), CNRS FR 3459, 33 rue Saint Leu, 80039 Amiens Cedex, France*

<sup>4</sup> *Institut Universitaire de France (IUF)*

Les micro-supercondensateurs (MSCs) sont des dispositifs miniaturisés de stockage d'énergie électrochimique prometteurs pour les applications de l'Internet des objets (IoT). Les performances des MSCs à base de nitrures de métaux de transition pseudo-capacitifs, en particulier les matériaux d'électrode en nitrure de vanadium "VN", font actuellement l'objet d'une grande attention, et montrent des résultats prometteurs en technologie couches minces. Dans notre groupe <sup>1,2</sup>, des films VN déposés par pulvérisation cathodique en atmosphère réactive (N<sub>2</sub> et Ar), ont été proposés comme matériaux bifonctionnels (assurant à la fois le rôle d'électrode et de collecteur de courant) avec une capacité volumétrique et surfacique élevée (1350 F.cm<sup>-3</sup> et ≈1.2 F cm<sup>-2</sup> respectivement) en milieu aqueux 1M KOH. Cependant, malgré ces performances élevées, une rétention de capacité moyenne d'environ 75 % pour 50 000 cycles justifiait la nécessité d'optimisation supplémentaire pour répondre au cahier de charge des application IoT.

La présente étude<sup>3</sup> a comblé les lacunes précédemment observées concernant la stabilité électrochimique en cyclage ainsi que la réactivité de ces films vis-à-vis de l'air (oxydation), en optimisant les paramètres de dépôt (pression de travail, température et épaisseur). Dans un premier temps, l'augmentation de la pression partielle d'azote montre une influence significative sur les propriétés physico-chimiques, structurales et morphologiques des films (fig.1). Cette modification du ratio N<sub>2</sub>/Ar, suivi par une optimisation de la pression de travail et finalement de l'épaisseur, a permis d'améliorer de manière significative les performances électrochimiques des films, tant en termes de capacité qui atteint 1.4 F.cm<sup>-2</sup> (tout en gardant 75% de la capacité initiale à grande vitesse - 1.6 V.s<sup>-1</sup>, bénéficiant d'une conductivité électrique élevée proche de 4000 S.cm<sup>-1</sup>), que de stabilité (fig.1-e) à long terme (une rétention de capacité élevée jusqu'à 150 000 cycles). C'est la première fois que de tels résultats sont rapportés pour des films de VN agissant à la fois comme des électrodes pseudo-capacitives et des collecteurs de courant efficaces pour les MSCs.

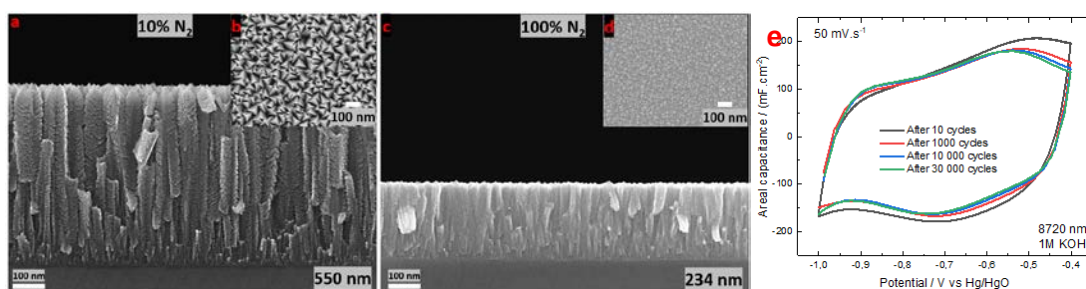


Figure 1 : Images MEB montrant la morphologie de surface et en coupe pour  $\delta$ -VN<sub>x</sub>, a,b- 10% N<sub>2</sub>, c,d-100% N<sub>2</sub>. c- L'allure des CVs en fonction du nombre des cycles.

Le premier MSC a été réalisé en 2001 par Yoon et ses collaborateurs<sup>4</sup>, en utilisant la même technique de dépôt par pulvérisation magnétron pour empiler le matériau d'électrode pseudo-capacitif et l'électrolyte solide sur un substrat de silicium, donnant lieu à des couches empilées Si/SiO<sub>2</sub>/RuO<sub>2</sub>/LiPON/RuO<sub>2</sub>. Cependant, plus de 20 ans après cette preuve de concept, il n'existe toujours pas de MSC disponible commercialement, malgré les besoins croissants en énergie des capteurs connectés miniatures pour mesurer et partager des données dans le domaine de l'IoT. Ainsi, le développement d'un MSC asymétrique commercial à base d'électrode négative VN est confronté à trois défis majeurs.

Tout d'abord, il est nécessaire d'utiliser un électrolyte solide présentant une conductivité ionique élevée à température ambiante, tel que les hydrogels. Ensuite, il faut explorer de nouveaux matériaux pouvant constituer l'électrode positive, notamment le nitrure de molybdène MoN qui est un candidat potentiel. Enfin, il est important de résoudre les différents verrous technologiques liés à la fabrication des MSC, en améliorant le niveau de maturité technologique (Technology Readiness Level TRL) dans les procédés de la microélectronique. Dans ce contexte, une étude systématique par cartographie de l'homogénéité et de reproductibilité du dépôt sur des substrats de grande taille, s'avère essentielle avant tout transfert de processus à la chaîne industrielle. Cette étude permettra de garantir la fiabilité et la performance du dispositif sur une large échelle de production.

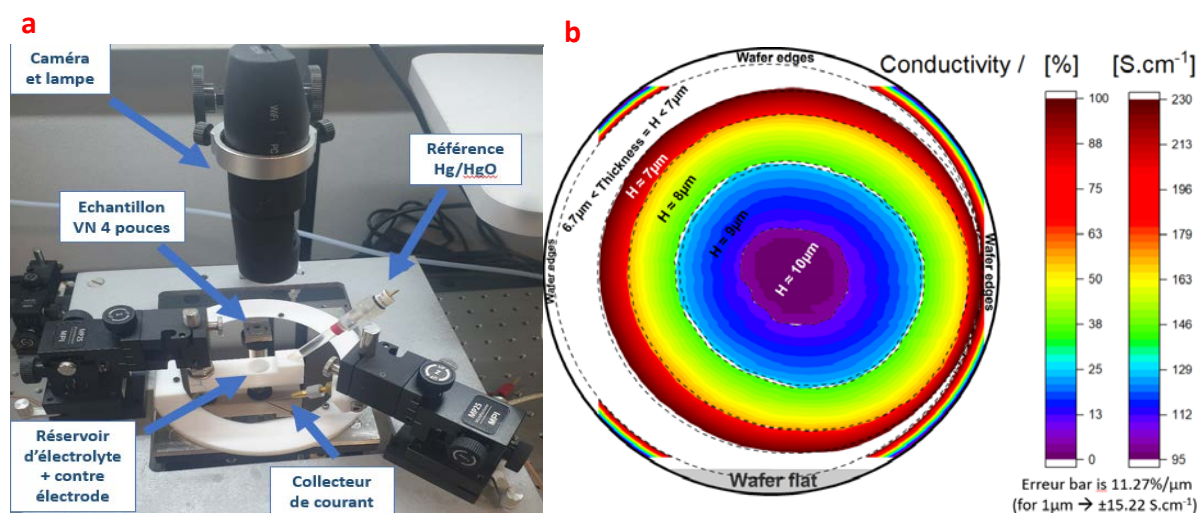


Figure 2 : a-Photo illustrative d'un dispositif de test électrochimique en cartographie. b- Cartographie de conductivité électrique sur un échantillon VN de 4 pouces.

#### Références

1. Robert, K. *et al. Energy Environ. Sci.* **13**, 949–957 (2020).
2. Robert, K. *et al. Adv. Mater. Technol.* **3**, (2018).
3. Jroni, A. *et al. Adv. Energy Mater.* **2203462**, 1–16 (2023).
4. Lim, J. H. *et al. Proc. - Electrochem. Soc.* **3**, 16–30 (2000).
5. Zhong, C. *et al. Chem. Soc. Rev.* **44**, 7431–7920 (2015).



## Synthèse combinatoire & High Throughput Screening: une application aux conducteurs ioniques amorphes type LiPO(N)

William Berthou<sup>a,b</sup>, Maxime Legallais<sup>a</sup>, Brigitte Pecquenard<sup>b</sup>, Frédéric Le Cras<sup>a,b,c</sup>

<sup>a</sup> CEA, CTREG, DNAQ, 28 Avenue Gustave Eiffel, 33600 Pessac, France

<sup>b</sup> CNRS, Univ. Bordeaux, Bordeaux INP, Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux – UMR 5026, 87 Avenue du Docteur Albert Schweitzer 33608 Pessac Cedex, France

<sup>c</sup> Univ. Grenoble Alpes, CEA, LITEN, 38054 Grenoble, France

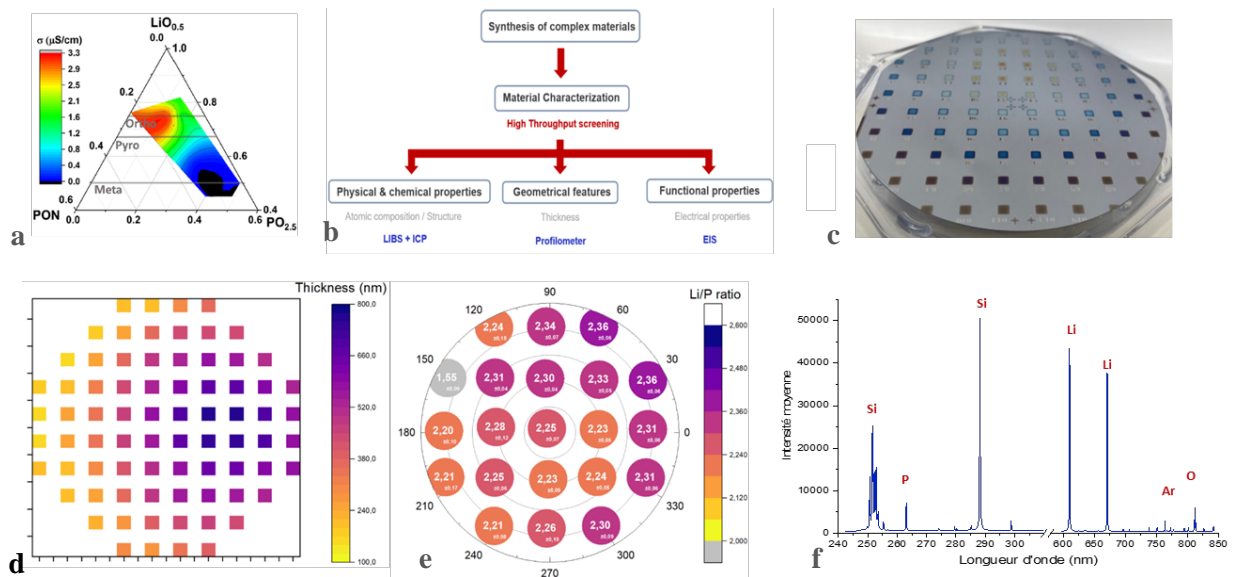
Depuis son introduction en recherche pharmacologique<sup>(1)</sup>, le criblage haut débit est une approche qui se développe dans une multitude de domaines. Il consiste en un couplage de méthodes de synthèse combinatoire permettant la préparation de bibliothèques de matériaux et la caractérisation automatisée et rapide de leurs propriétés. Son application en science des matériaux vise à accélérer la découverte de nouveaux composés chimiques performants<sup>(2)</sup>. L'initiation de ce type de démarche se justifie d'autant plus aujourd'hui si l'on considère la faible part des matériaux organiques / inorganiques / composites connus, et les limites de la méthode d'étude 'classique' itérative quand il s'agit d'aborder des systèmes complexes (ternaires, quaternaires...)<sup>(3)</sup>.

Le phosphate de lithium amorphe utilisé depuis 25 ans comme électrolyte dans les micro-batteries tout solide au lithium, sous la forme de LiPON, combinent plusieurs propriétés intéressantes. Sa conductivité ionique est certes peu élevée ( $\sim 10^{-6}$  S.cm<sup>-1</sup>), mais elle est en grande partie compensée par son utilisation sous forme de couche mince (< 1µm). Ce matériau vitreux constitue un milieu isotrope, homogène et présente de bonnes propriétés mécaniques. Sa très faible conductivité électronique et sa quasi-stabilité électrochimique à haut et bas potentiel ( $\sim [4-0]$  V vs. Li<sup>+</sup>/Li<sup>0</sup>) sont des avantages notables. De ce fait, l'amélioration des propriétés de conduction de ce type de matériaux est un enjeu pour leur utilisation comme électrolyte solide ou couche de protection des matériaux d'électrodes (SEI artificielle) dans les accumulateurs tout-solide au lithium (métal).

Les propriétés de conceptions ioniques des composés LiPO sont déterminées par la structure du verre et leur composition atomique, qui sont intimement liées. L'augmentation du désordre dans le matériau facilite la conduction des ions lithiums, et peut être générée par deux approches : le *mixed former effect*<sup>(4)</sup> (Si, P, B..) et le *mixed anion effect*<sup>(5)</sup> (O, N, S...). La diversité des composés type-LiPO amorphes Li(P, Si, B, Ge...)(O, N, S...) est donc vaste. L'objectif de notre étude vise à établir une méthodologie de synthèse combinatoire couplée à de la caractérisation haut-débit appliquée à cette classe d'électrolytes solides inorganiques. Cette synthèse combinatoire est réalisée par procédé de co-pulvérisation cathodique magnétron mettant en œuvre simultanément 3 cibles en géométrie inclinée (confocale ou multifocale). Dans le but de valider la méthodologie globale, les composés LiPO(N) issus d'une première cible de Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> en géométrie inclinée sont choisis comme cas d'étude préliminaire (fig. 1a<sup>(6)</sup>/b).

Dans un premier temps, la synthèse est réalisée par pulvérisation cathodique magnétron, un procédé de *Physical Vapor Deposition* permettant la synthèse de ces couches minces amorphes. Une cible de Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> est pulvérisée à partir d'un gaz réactif (argon Ar et/ou azote N<sub>2</sub>) pour former une couche mince sur substrat 4'' de silicium (fig. 1b) en regard du matériau cible. La discrétisation d'échantillons sur le wafer permet de synthétiser jusqu'à 76 matériaux Li<sub>x</sub>P<sub>y</sub>O<sub>4-z</sub>N<sub>z</sub>, de compositions et d'épaisseurs variables. Par ailleurs, la pulvérisation magnétron

permet le contrôle de nombreux paramètres pouvant avoir un effet sur le dépôt : distance cible-substrat, puissance, pression de la chambre, type de gaz de décharge (Ar et/ou N<sub>2</sub>), etc.



**Figure 1** : (a) Diagramme ternaire LiPON par Lacivita & coll. (b) Méthodologie de synthèse combinatoire et caractérisations hauts débits (c) Photographie dépôt LiPON sur wafer 4'' (d) Cartographie de l'épaisseur d'un wafer LiPO, (e) Distribution du rapport Li/P sur wafer LiPO à partir de mesure ICP-OES (f) Spectre LIBS des raies d'émissions du LiPO sur wafer

La mise en place de caractérisations haut débit des propriétés clés est nécessaire, et passe par des moyens automatisés s'adaptant à la géométrie des substrats. Dans le cadre de l'application visée, les propriétés morphologique (épaisseur) (fig.1c/d), physico-chimique (composition élémentaire) (fig.1e/f) et les caractéristiques fonctionnelles (conductivité ionique/électronique) sont étudiées. Plus spécifiquement, l'analyse élémentaire des films déposés est une gageure du fait de la combinaison de plusieurs contraintes liées notamment: (i) à la nature des éléments à doser qui sont majoritairement des éléments légers, dont le Li en particulier; (ii) au besoin d'une analyse localisée sur quelques mm<sup>2</sup>; (iii) à la faible quantité de matière disponible (~ μg); (iv) au besoin de réaliser ces analyses résolues spatialement (cartographie) sur l'ensemble d'un wafer de 100 mm de diamètre; et enfin (v) à la rapidité de l'analyse. En définitive, seule la *Laser Induced Breakdown Spectroscopy* (LIBS) semble pouvoir remplir l'ensemble de ces critères<sup>(7)</sup> (fig.1f). Néanmoins, son utilisation dans notre cas précis nécessite un développement important.

Dans ce sens, cette présentation vise à montrer les résultats d'un système LiPO(N) synthétisé avec différents paramètres de pulvérisation cathodique magnétron. La bibliothèque de matériaux est ensuite caractérisée avec la méthodologie haut débit développée.

## Références

1. Á. Furka, **7**, 4 (2002).
2. J. R. Dahn *et al.*, *Chem. Mater.* **14** (2002) 3519.
3. E. J. Amis, X.-D. Xiang, J.-C. Zhao, *MRS Bull.* **27** (2002) 295.
4. Y. Su *et al.*, *Phys. Status Solidi B.* **254** (2017) 1600088.
5. N. Mascaraque, J. L. G. Fierro, A. Durán, F. Muñoz, *Solid State Ion.* **233** (2013) 73.
6. V. Lacivita *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **140** (2018) 11029.
7. R. Pamu *et al.*, *ACS Appl. Energy Mater.* **4** (2021)7259.

## Effect of pressure and time on the properties of amorphous electrolytes

Adrien Fauchier-Magnan<sup>a</sup>, Patrice Perrenot<sup>b</sup>, Marta Mirolo<sup>c</sup>, Claire Villevieille<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Univ. Grenoble Alpes, Univ. Savoie Mont Blanc, CNRS, Grenoble INP, LEPMI

<sup>a</sup> 1130 Rue de la Piscine, 38402 Saint Martin d'Hères, France.

<sup>b</sup> Université Grenoble Alpes, CEA

<sup>b</sup> 17 Avenue des Martyrs, 38000 Grenoble, France.

<sup>c</sup> ESRF

<sup>c</sup> 71 Avenue des Martyrs, 38000 Grenoble, France.

Li-ion batteries with liquid electrolyte will reach their limitation in terms of energy density and safety<sup>1</sup>. One of the solutions to improve future batteries is to replace this liquid electrolyte with a solid one. Currently, electrolytes are mixtures of flammable organic solvents, a solid would be less sensitive to this parameter, and it would also reinforce the interest of lithium metal as a negative electrode to reach higher energy densities. Many families of solid electrolytes have been studied in the literature, one of the most promising being sulphides. Indeed, the fact that they can be shaped at room temperature while maintaining high ionic conductivity is an advantage. However, they are generally unstable towards most chemical species and sensitive to air<sup>2</sup>. Surprisingly studies on the room temperature sintering of the solid electrolyte alone without cycling are rare, although this is a fundamental issue. Indeed, when pressed at room temperature, porosity remains in the material which could promote crack formation during volume changes during cycling and could facilitate the dendrites growth<sup>3</sup>. We therefore propose to study the effect of pressure (255 and 510 MPa) and time (10 min and 15 h under press) on the microstructure of an amorphous electrolyte, in the present case  $\text{Li}_3\text{PS}_4$  (75%  $\text{Li}_2\text{S}$ - 25%  $\text{P}_2\text{S}_5$ ). To characterize the room temperature sintering we combined several techniques among them Focused Ion Beam - Scanning Electron Microscopy (FIB-SEM), Wide Angle X-ray Scattering and electrochemical techniques (ionic conductivity and lithium plating-stripping).

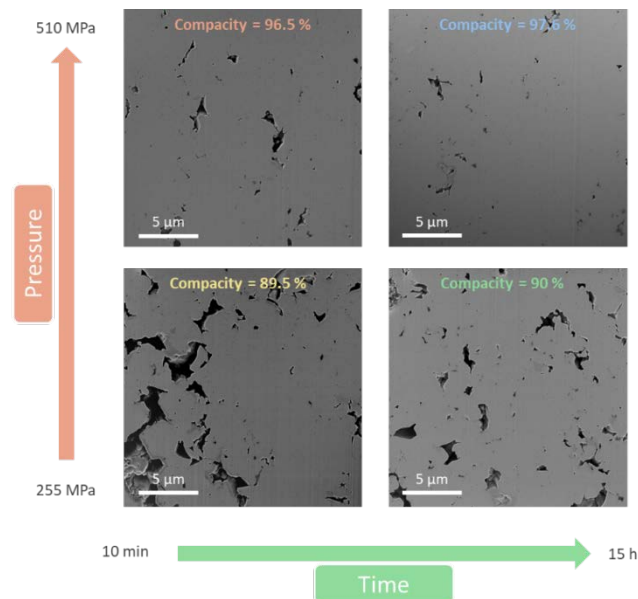


Figure 1 : Secondary electrons image extracted from the FIB-SEM stacks for the four different samples as a function of applied time/pressure.

As revealed by the FIB-SEM images (**Figure 1**) it appears that the compactness is mainly dependent on the applied pressure and not on time in agreement with the literature<sup>4</sup>. Thus, it would be logical that the ionic conductivity would be better for samples with a better compactness (510 MPa). But surprisingly this is not the case (**Figure 2**) and it is almost the opposite, since the most porous sample (255 MPa 10 min) shows a slightly better ionic conductivity. In this presentation we will try to correlate the morphological and structural change (FIB-SEM, XRD) of the solid electrolyte during room sintering process with the electrochemical properties ( $\sigma_{\text{ionic}}$ , dendrite's formation).

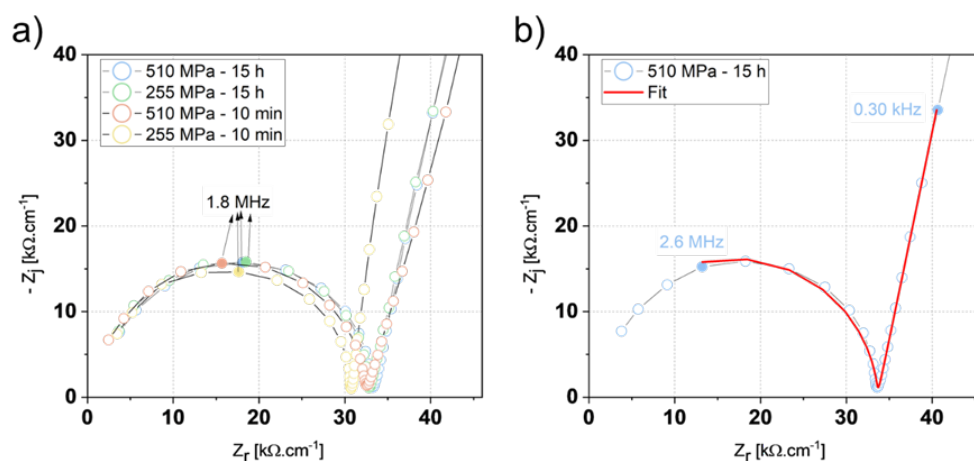


Figure 2 : a) Impedance spectra obtained at 0 °C for the four samples. b) Example of the impedance fit obtained using the RelaxIS software. The normalisation is made with the thickness of the pellets after the measurement.

- (1) Janek, J.; Zeier, W. G. A Solid Future for Battery Development. *Nat. Energy* **2016**, *1* (9), 16141. <https://doi.org/10.1038/nenergy.2016.141>.
- (2) Mangani, L. R.; Villevieille, C. Mechanical vs. Chemical Stability of Sulfide-Based Solid-State Batteries. Which One Is the Biggest Challenge to Tackle? Overview of Solid-State Batteries and Hybrid Solid State Batteries. *J. Mater. Chem. A* **2020**, *8* (20), 10150–10167. <https://doi.org/10.1039/D0TA02984J>.
- (3) Lewis, J. A.; Tippens, J.; Cortes, F. J. Q.; McDowell, M. T. Chemo-Mechanical Challenges in Solid-State Batteries. *Trends Chem.* **2019**, *1* (9), 845–857. <https://doi.org/10.1016/j.trechm.2019.06.013>.
- (4) Doux, J.-M.; Yang, Y.; Tan, D. H. S.; Nguyen, H.; Wu, E. A.; Wang, X.; Banerjee, A.; Meng, Y. S. Pressure Effects on Sulfide Electrolytes for All Solid-State Batteries. *J. Mater. Chem. A* **2020**, *8* (10), 5049–5055. <https://doi.org/10.1039/C9TA12889A>.

## Effect of the compaction pressure on the electrochemical behavior of Li-powder anodes

Rafael B. Nuernberg<sup>a,b</sup>, Jean-Louis Ferrandis<sup>c</sup>, Lorenzo Stievano<sup>a, b</sup>, Laure Monconduit<sup>a, b</sup>

<sup>a</sup> Institut Charles Gerhardt Montpellier (ICGM), CNRS, ENSCM, 34090 Montpellier

<sup>b</sup> Réseau Français sur le Stockage Electrochimique de l'Energie (RS2E), CNRS 3459, F-80039 Amiens

<sup>c</sup> Pellenc Energy, Quartier Notre Dame, Route de Cavaillon, 84120 Pertuis

Offering a theoretical capacity of  $3860 \text{ mAhg}^{-1}$ , lithium (Li) metal anodes are considered as promising candidates to overcome the issue of limited capacity of commercialized Li-ion graphite anodes ( $372 \text{ mAhg}^{-1}$ ). However, several inherent drawbacks associated to high surface lithium formation, the so-called dendritic lithium, must be mitigated to achieve the commercialization of Li-metal anodes. Another critical issue is the need of using ultrathin lithium ( $<50 \mu\text{m}$ ) to meet the areal capacity of lithium anode with that of the cathode. For instance, a  $50\text{-}\mu\text{m}$  Li-foil electrode would deliver an areal capacity of roughly  $10 \text{ mAhcm}^{-2}$  while nowadays commercialized Li-ion battery cathodes deliver areal capacities about 4 times smaller due to the limited electron transport length scale. In this context, Li-powder emerges as a promising strategy due to their high specific surface area which could decrease the effective local current density compared to Li-foil, mitigating dendrite formation. Moreover, due to the versatility of powder-based electrode formulation, the areal capacity of negative electrode could be more readily tailored. Li-powders are typically prepared by the droplet emulsion technique in which a mixture of molten lithium and silicone oil were heated, stirred and then quenched in order to solidify the droplets of liquid lithium. Once the powder is obtained, a typical and simple route to manufacture Li-powder electrodes is by cold-pressing the powder directly over the current collector. Yet, there is no consensus in literature of which should be a suitable pressure to shaping Li-powder electrodes. The range of pressure varies between 1 and 100 MPa, even though lithium is particularly ductile and presents a yield strength of only about 1 MPa. Moreover, there is a lack of understanding on how the densification of the electrode affects crucial parameters like the specific surface and the porous structure of the electrode, which ultimately should be permeate by the electrolyte to render the surface of the porous electrode electrochemically available.

Herein, a theoretical framework is proposed in attempt to understand what is the interplay between parameters like the surface of lithium particles, the relative density of compacted Li-powder and the permeability of the resulting porous Li-electrode. First of all, it is pertinent to determine the surface of Li-powder ( $S_p$ ) in relation to the surface of a Li-foil ( $S_f$ ) of equivalent mass. For a matter of simplicity, we consider a monodisperse distribution of particles and that the volume of the Li-foil is equivalent to the volume of Li-powder. The analytical development of this assumption gives rise to a straightforward relation which express that the  $S_p/S_f$  surface ratio is only dependent on the thickness of the Li-foil and the radius of lithium particles. Figure 1a presents the dependence of  $S_p/S_f$  surface ratio on particle radius, considering several Li-foil thicknesses as comparison. The thicknesses of Li-foils are associated to their respective theoretical areal capacities. The pertinence of this diagram is that the mean particle size of Li-powder can be tailored to achieve the desirable  $S_p/S_f$  ratio. For instance, the particle size required to reach a  $S_p/S_f$  ratio of 10 times is highlighted for several Li-foil thickness (Fig. 1a).

Once the relation between Li-particles and Li-foil surface is established, the next challenge is to determine how the surface and the permeability of the compacted electrode evolves when it is densified. Here, the effective particle surface ratio ( $S_{\text{eff}}/S_f$ ) is defined based on the available surface of the porous electrode. In other words, the loss of surface caused by

the deformation and the increasing contact between particles due densification is computed and subtracted from the surface of unpressed powder. The permeability of the porous electrode is also calculated based on semi-empirical relations that consider relative density and pore structure. Figure 1b displays the dependence of the effective particle surface ratio ( $S_{\text{eff}}/S_f$ ) on relative density for distinct particles radius as well as colormaps representing the computed permeability. It is interesting to note that, while the effective surface given by the  $S_{\text{eff}}/S_f$  ratio increases by reducing the particle radius, the permeability will be enhanced by increasing particle radius. Therefore, it seems to exist a middle range particle radius that provides a compromise between specific surface and permeability. Regarding the relative density, both permeability and the effective specific surface decrease by densifying Li-powder electrodes. Besides, it is important to remark that at low porosity (<3%), the porous space will lose its connectivity and even if the specific surface of the electrode is still high in the case of low particle size, this surface will not be electrochemically available because the electrolyte will not be able to access entirely the electrode surface.

Finally, we have studied the electrochemical behavior of Li-foil and Li-powder electrodes employing plating-stripping and impedance spectroscopy techniques. Experimental results of cold-pressed porous electrodes applying different compaction pressures are depicted in the diagram according to their experimental relative density and their average particles size (about 10  $\mu\text{m}$ ). Samples depicted in magenta circles have been tested electrochemically but only sample pressed at 1MPa performs better than Li-foil electrodes. Wetting measurements reveal that the used electrolyte was only able to penetrate on the porous electrode pressed at 1MPa. In summary, the main experimental results highlight that even though Li-powder can present specific surface area hundred times higher than Li-foil, the compaction pressure applied to shaping Li-powder electrodes is a crucial parameter to be considered.

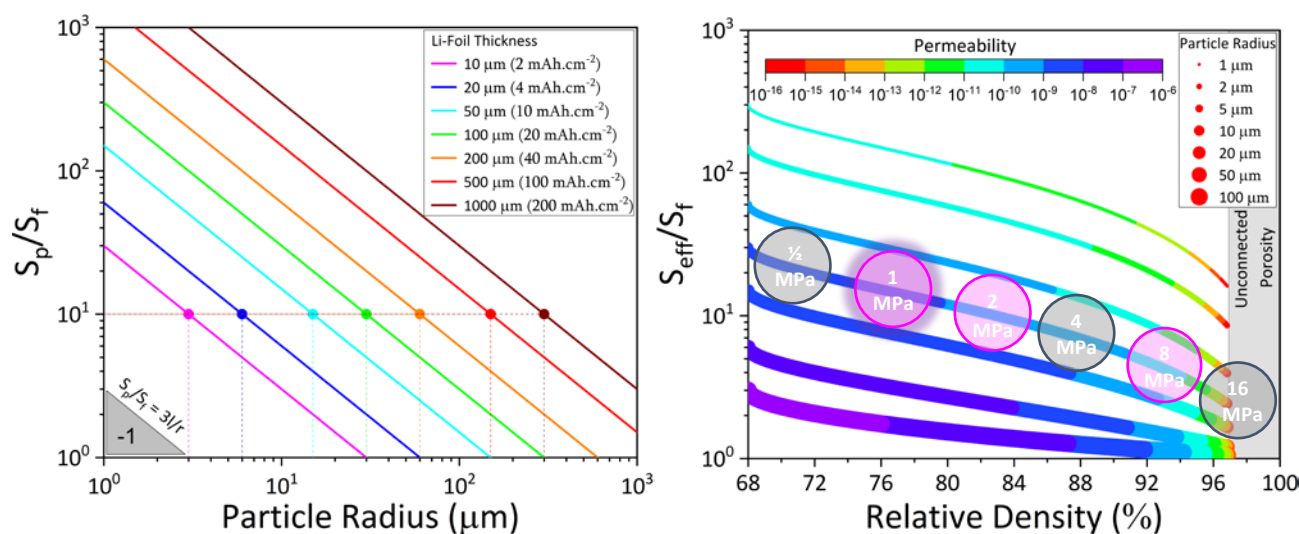


Figure 1 – Theoretical calculations considering a monodisperse distribution of particles displaying: the dependence of the particle surface ratio ( $S_p/S_f$ ) on particle radius considering distinct Li foil thickness as comparison (a); the evolution of the effective particle surface ratio ( $S_{\text{eff}}/S_f$ ) on relative density for distinct particles radius taking into account a 100  $\mu\text{m}$  Li foil thickness as comparison (b).

- (1) J. Kim, W. Yoon, *Electrochim. Acta* 50 (2004) 531.
- (2) J. Lee, J. Lee, W. Yoon, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 5 (2013) 7058.
- (3) N. Martys, S. Torquato, D. Bentz, *Phys. Rev. E* 50 (1994) 403.
- (4) J. Montes, F. Cuevas, J. Cintas, Y. Torres, *Granul. Matter* 12 (2010) 617.

## Le rôle du liant dans l'ingénierie des électrolytes solides de type thiosulfate

L. Trassart<sup>1,2</sup>, F. Alloin<sup>1</sup>, L. Marchal<sup>2</sup>, F. Fauth<sup>3</sup>, C. Villevieille<sup>1</sup>

<sup>1</sup> *Laboratoire d'Electrochimie et de Physicochimie des Matériaux et des Interfaces*

<sup>1</sup> *Univ. Grenoble Alpes, Univ. Savoie Mont Blanc, CNRS, Grenoble INP, 38000 Grenoble, France*

<sup>2</sup> *Arkema - Centre de Recherche Rhône-Alpes,*

<sup>2</sup> *Rue Henri Moissan – CS 42063, 69 491 Pierre Benite Cedex, France*

<sup>3</sup> *CELLS–ALBA Synchrotron, Cerdanyola del Valles, Barcelona, E-08290, Spain*

[lucas.trassart@arkema.com](mailto:lucas.trassart@arkema.com)

De nos jours, les batteries Li-ion ont atteint leur limite en termes de performance électrochimique mais posent des problèmes de sécurité. La batterie tout-solide devrait être plus sûre en raison du remplacement de l'électrolyte liquide inflammable par un électrolyte solide. De plus, l'utilisation du Li métal à l'électrode négative devrait permettre un gain en énergie. Les systèmes tout-solide ne sont actuellement pas commercialisables tant ils nécessitent des pressions de travail élevées ainsi que des recherches aux interfaces, pour améliorer, notamment, la stabilité chimique et électrochimique de l'électrolyte soufré<sup>1</sup>, mais aussi, les propriétés mécaniques afin d'absorber les contraintes lors de changement volumique pendant le cyclage. L'introduction d'un polymère comme liant dans une matrice d'argyrodite (Li<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>Cl) permettrait d'obtenir un électrolyte « hybride » pouvant accommoder les contraintes mécaniques. Ces électrolytes sont obtenus par i) un mélange manuel à température ambiante des deux composants (LPSCl et polymère), ii) un frittage à température ambiante permettant d'obtenir une pastille. Cette étude s'attache à montrer l'impact du polymère sur les caractéristiques physico-chimiques de l'électrolyte hybride LPSCl / polymère. Nous étudierons la conductivité ionique, la fenêtre de stabilité électrochimique, la stabilité structural et interfaciale en utilisant différents taux de polymères.

Comme le montre la Figure 1, l'introduction de polymère influence la conductivité ionique qui diminue avec la quantité de polymère de façon non linéaire. L'addition d'une faible quantité de polymère  $\leq 10\%$ , permettait de conserver une forte conductivité ionique avec  $1,25 \text{ mS.cm}^{-1}$  à  $20^\circ\text{C}$ . A ce stade, la diminution de la conductivité ionique peut être associée à l'addition d'un polymère isolant, bloquant ainsi les chemins de diffusions, lorsqu'il est introduit en grande quantité. Pour comprendre l'impact du polymère sur les propriétés physico-chimiques de l'électrolyte solide, une étude en diffraction des rayons X a été menée. L'analyse de la DRX (Figure 2) montre la formation d'espèces isolantes, (LiCl, Li<sub>2</sub>S, etc ...) pour des forts taux de polymères, due à la réaction chimique lors du mélange du LPSCl avec le polymère. D'autres études complémentaires, telles que l'évolution du potentiel à l'abandon (potentiel initial de la batterie), la spectroscopie d'absorption X etc. témoignent aussi de l'impact du polymère sur l'électrolyte solide. Finalement, cette présentation montrera l'étendu de ces résultats et définira le taux de polymère optimal pour trouver un compromis entre amélioration des propriétés mécaniques et dégradation chimiques.

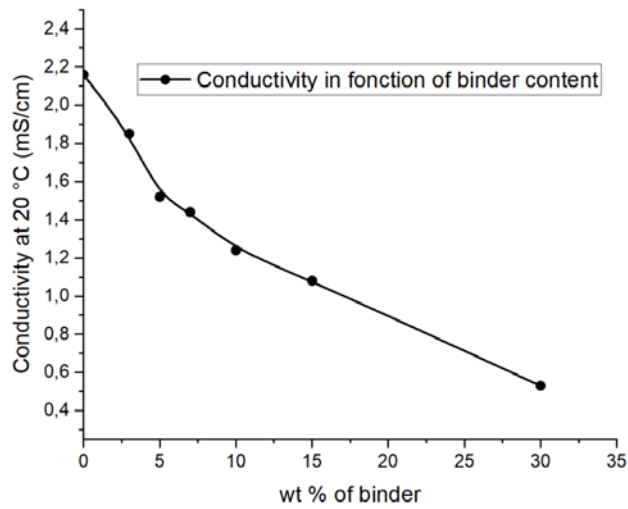


Figure 1 : Evolution de la conductivité ionique à 20°C de l'électrolyte hybride en fonction du pourcentage de polymère.

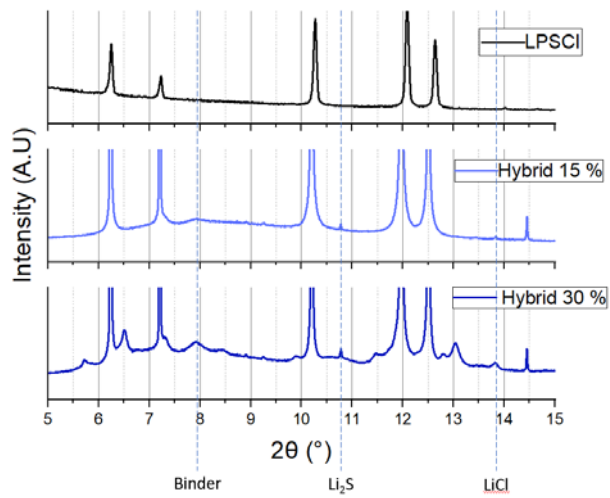


Figure 2 : Diffractogrammes de l'électrolyte hybride en fonction de la teneur en polymère.

1. Sen S, Trevisanello E, Niemöller E, Shi BX, Simon FJ, Richter FH. The role of polymers in lithium solid-state batteries with inorganic solid electrolytes. *J Mater Chem A*. 2021;9(35):18701-18732. doi:10.1039/D1TA02796D



## Low-cost tin compounds as seeds for the growth of silicon nanowires-graphite anode composites

Caroline Keller<sup>a,b</sup>, Saravanan Karupiah<sup>a,b</sup>, Patrice Perrenot<sup>c</sup>, Peter Reiss<sup>a</sup>, Cédric Haon<sup>b</sup> and Pascale Chenevier<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Univ. Grenoble Alpes, CEA, CNRS, IRIG, SYMMES UMR5819, 38000 Grenoble, France

<sup>b</sup> Univ. Grenoble Alpes, CEA, LITEN, DTNM, 38000 Grenoble, France

<sup>c</sup> Univ. Grenoble Alpes, CEA, IRIG, MEM, 38000 Grenoble, France

Nanostructured silicon-graphite composites range among the best options for achieving high-energy anodes of lithium-ion batteries. Growing silicon nanowires on graphite produces silicon-rich composites, named Gt-SiNW, with high capacity and stability. We previously demonstrated that, in this composite, silicon distributes homogeneously around the graphite (Figure 1), and the direct contact provides enhanced mechanical stability to the electrode<sup>1</sup>. However, their cost effective production remains a challenge, since the growth of silicon nanowires requires a metal catalyst, for which gold is the most efficient and common. We now turn to more abundant and lower cost metals, such as tin.

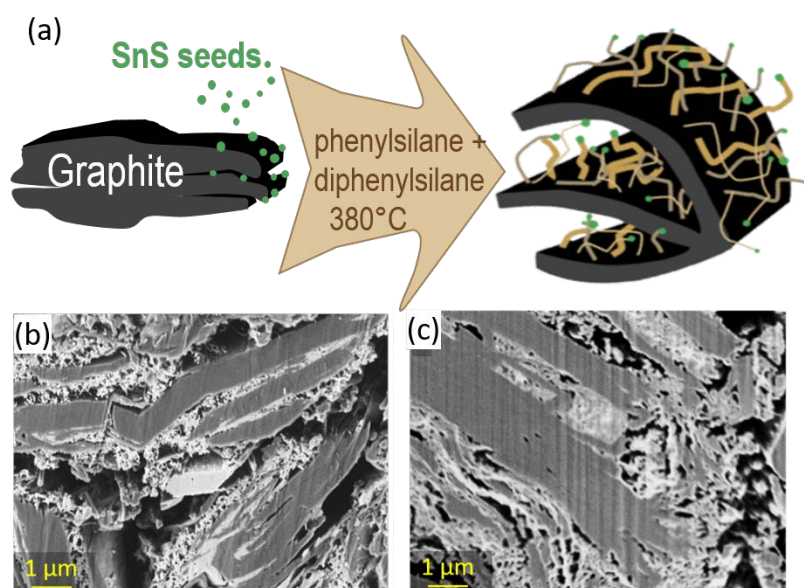


Figure 1: (a) Scheme of synthesis of the graphite-silicon nanowire composite. (b-c) Focused-ion beam sampling-scanning electron microscopy (FIB-SEM) images of a Gt-SiNW electrode pristine (a) and after 10 cycles (c).

As tin metal readily oxidizes in air, we compare tin sulfide and tin oxide<sup>2</sup> as sources of tin. We show that both SnS and SnO<sub>2</sub> are reduced in situ during the growth process by the vapors of diphenylsilane, used as the source of silicon. Tin enables silicon nanowire growth at lower temperature than with gold, lowering the energy cost. As the oxygen content in the anode active material has a strong impact on lithiation efficiency and SEI formation<sup>3</sup>, whether the oxygen and sulfur brought by the SnO<sub>2</sub> and SnS catalyst incorporate in the composite is an important question.

We thus investigate the effect of choosing SnS or SnO<sub>2</sub> as a growth catalyst on the composite nanostructure and composition. A quantitative in depth analysis of the composition of the composites by energy dispersive spectroscopy (EDS) allowed to measure accurately the content in oxygen not only in the composite, but also in its graphite and silicon parts. Studying the composition revealed that oxygen from SnO<sub>2</sub> seeds is incorporated into the silicon nanowires, corresponding to about 5% in weight in the silicon. By contrast, no sulfur and very little oxygen are detected in the composite from SnS seeds. We show that SnS-seeded Gt-SiNW composites, in which the silicon contains less SiO<sub>2</sub>, result in an anode material of superior initial Coulombic efficiency and a slightly higher Coulombic efficiency in cycling, while capacity, stability in cycling and rate capability are very similar for the two anode active materials. This small but reproducible improvement is attributable to the lower oxygen content in the anode active material.

The silicon content in Gt-SiNW composites were optimized at a content in Si of 25% in weight for a capacity 1000 mAh g<sup>-1</sup>. At C/5 rate, this composite delivers an areal capacity up to 3.6 mAh cm<sup>-2</sup> that increases linearly with the electrode loading (Figure 2a), showing the good electronic conductivity of the electrode. It shows an 82% capacity retention over 200 cycles. In rate capacity tests (Figure 2b), the optimal Gt-SiNW composite shows little capacity fade up to a rate of 2C.

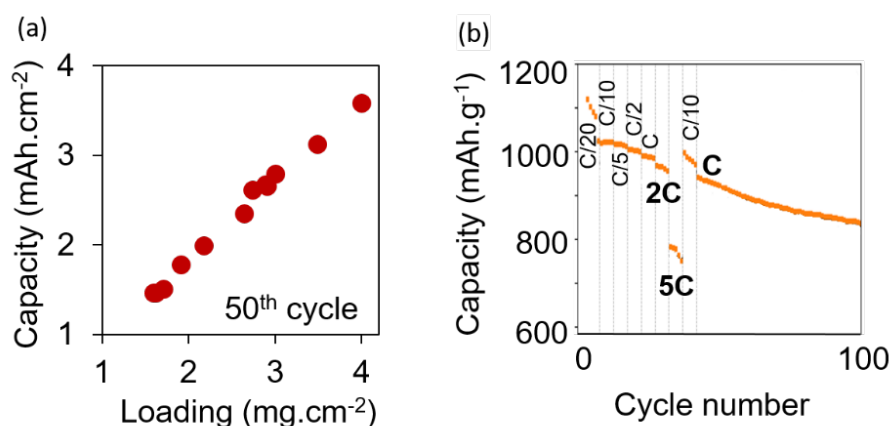


Figure 2: Anode electrochemical performances: (a) Areal capacity at the 50<sup>th</sup> cycle vs electrode loading for Gt-SiNW electrodes (cycling rate C/5). (b) Rate capacity test of Gt-SiNW electrode (loading 1mg.cm<sup>-2</sup>).

#### Références

- (1) S. Karuppiyah, C. Keller, P. Kumar, P.-H. Jouneau, D. Aldakov, J.-B. Ducros, G. Lapertot, P. Chenevier, C. Haon, *ACS Nano* **2020**, *14*, 12006.
- (2) C. Keller, Y. Djezzar, J. Wang, S. Karuppiyah, G. Lapertot, C. Haon, P. Chenevier, *Nanomaterials* **2022**, *12*, 2601
- (3) Z. Li, C. Stetson, S. Frisco, S. Harvey, Z. Huey, G. Teeter, C. Engtrakul, A; Burrell, X; Li, A. Zakutayev, *J Electrochem Soc* **2022**, *169*, 120512

## **Analogies structurales et chimiques des composés d'intercalation du graphite à base de strontium ou de baryum obtenus en milieu sels fondus**

Inass El Hajj<sup>a</sup>, Lucie Speyer<sup>a</sup>, Sébastien Cahen<sup>a</sup>, Ghouti Medjahdi<sup>a</sup>, Pascal Berger<sup>b</sup>,  
Philippe Lagrange<sup>a</sup>, Claire Hérold<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Institut Jean Lamour, CNRS, Université de Lorraine

<sup>a</sup> Campus ARTEM, 2 allée André Guinier, 54011 Nancy cedex

<sup>b</sup> NIMBE, CEA, CNRS, Université Paris-Saclay

<sup>b</sup> CEA Saclay, 91191, Gif sur Yvette cedex

Les métaux alcalino-terreux s'intercalent difficilement dans le graphite par réaction en phase gazeuse, en raison de leur faible tension de vapeur. Or l'intercalation de ces éléments dans le graphite est un sujet de recherche à visée à la fois fondamentale pour l'étude des matériaux de basse dimensionnalité, et appliquée pour les technologies de stockage et de conversion de l'énergie.

De nombreux travaux ont porté sur les milieux alliages métalliques fondus pour obtenir l'intercalation de métaux qui ne réagissent que difficilement avec le graphite, le milieu liquide étant plus favorable que la phase vapeur en raison d'une activité chimique accrue du métal à intercaler. Des résultats particulièrement intéressants ont été obtenus avec le calcium en milieu Ca-Li ; le baryum a lui aussi pu être intercalé au moyen d'un alliage Ba-Li (1). Mais le strontium quant à lui n'a pas pu l'être par cette méthode. Le développement de l'utilisation des milieux sels fondus et tout particulièrement de l'eutectique LiCl-KCl a permis la synthèse du composé SrC<sub>6</sub>, mais également d'autres composés plus complexes contenant du strontium ou du baryum.

Les travaux décrits ici concernent la réactivité du graphite vis-à-vis des milieux Sr/LiCl-KCl et Ba/LiCl-KCl. Les expériences sont préparées dans une boîte à gants sous atmosphère d'argon : le métal est dissous dans le mélange eutectique LiCl-KCl porté à 450°C, puis une plaquette de graphite pyrolytique est immergée dans ce milieu liquide. La réaction d'intercalation est ensuite menée dans des conditions de température et de durée soigneusement choisies. À l'issue de celle-ci, les échantillons obtenus sont caractérisés par diffraction des rayons X (DRX), microsonde nucléaire et spectroscopie Raman.

Dans chacun des deux systèmes, il est possible de préparer de manière reproductible dans des conditions expérimentales bien précises, les composés binaires MC<sub>6</sub> purs et intercalés à cœur (Figure 1). Ces deux composés ont fait l'objet d'une étude structurale complète par DRX qui a conduit à la détermination de leur structure cristalline : ils cristallisent tous deux dans une structure hexagonale de groupe d'espace *P6<sub>3</sub>/mmc*, avec une maille plane ( $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ ) R30° analogue à celle du composé LiC<sub>6</sub> et commensurable avec celle des feuillets de graphène. De distance interplanaire légèrement différente (494 pm pour SrC<sub>6</sub> et 529 pm pour BaC<sub>6</sub>, en accord avec les rayons des métaux), ils contiennent des feuillets insérés monocouches (2,3).

En modifiant légèrement les conditions d'obtention des composés binaires, les réactions entre le graphite et les milieux Sr/LiCl-KCl et Ba/LiCl-KCl ont permis de révéler l'existence de plusieurs composés dont certains ont pu être isolés et caractérisés : il s'agit en particulier des phases alpha, présentes dans les deux systèmes et qui semblent être les composés thermodynamiquement stables (temps t<sub>3</sub> de la figure 1). Ces phases contiennent en plus du métal alcalino-terreux, à la fois du lithium et du potassium. Il s'agit de composés quaternaires de premier stade dont les feuillets intercalés sont poly-couches : un plan central de métal alcalino-terreux est encadré par une couche mixte contenant du lithium et du potassium ; les distances interplanaires valent 640 pm et 650 pm respectivement pour les composés à base de

strontium et de baryum. La séquence d'empilement hôte-insérat le long de l'axe *c* est de type  $A\alpha A\alpha$ . Les mailles planes, de géométrie hexagonale, sont commensurables avec celle du graphite. L'analyse par faisceau de protons a conduit à des formules chimiques très voisines et très riches en métal pour ces deux composés :  $Li_{0,2}K_{0,6}Sr_{0,4}C_6$  et  $Li_{0,2}K_{0,6}Ba_{0,35}C_6$  (4,5).

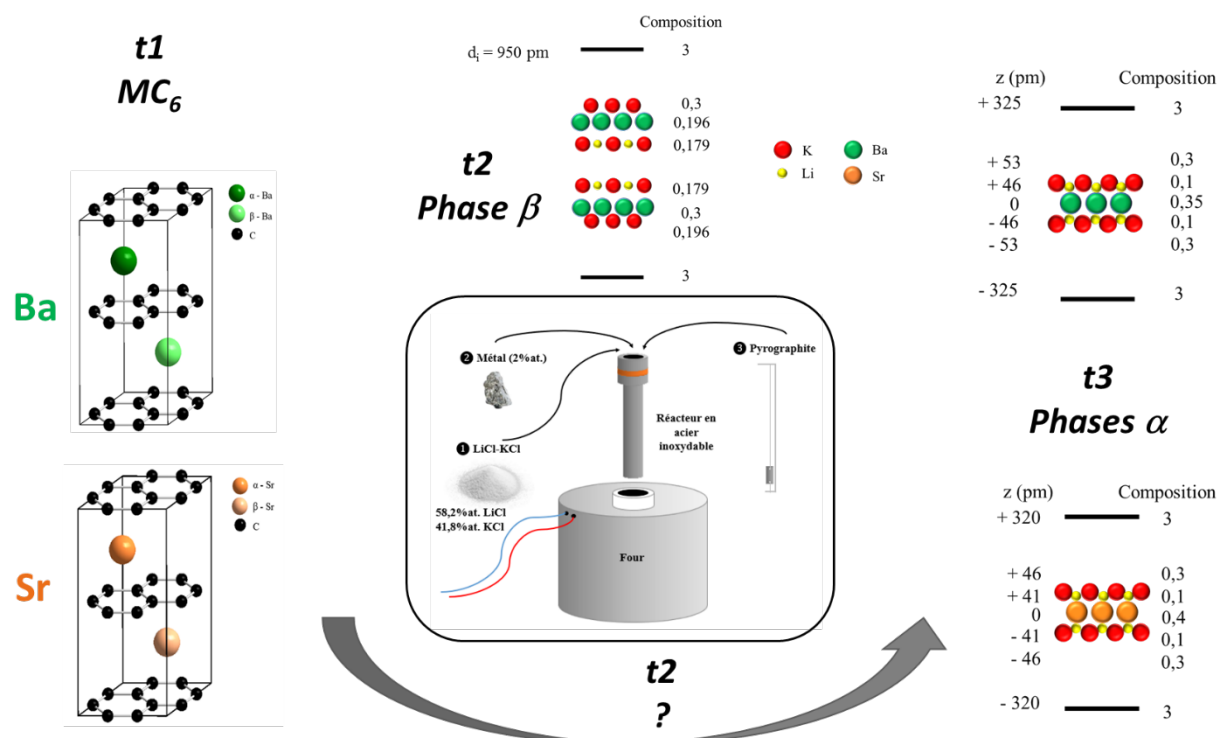


Figure 1 : synthèse et données structurales des composés d'intercalation préparés dans les milieux Sr/LiCl-KCl et Ba/LiCl-KCl

L'étude du mécanisme réactionnel menant aux phases stables de type alpha, menée par DRX *ex-situ*, a révélé que pour les deux métaux la première étape était la formation du binaire  $MC_6$ . Vient ensuite le passage par une phase intermédiaire, nommée  $\beta$ , observée dans le cas du strontium et isolée dans le cas du baryum (temps t2 de la figure 1). Ces phases, de premier stade, contiennent des feuillets insérés avec des empilements poly-couches complexes conduisant à des distances interplanaires très élevées : 922 pm pour la phase  $Li_{0,4}K_{0,8}Sr_{0,7}C_6$  et 950 pm pour  $Li_{0,2}K_{0,75}Ba_{0,6}C_6$ . Malgré des feuillets très denses et très riches en métal, la maille bidimensionnelle de cette dernière est commensurable avec celle des feuillets de graphite.

Cette étude montre de très fortes analogies entre les composés binaires  $SrC_6$  et  $BaC_6$ , de même qu'entre les composés quaternaires, en particulier entre les deux phases de type alpha qui ont pu être comparées finement : distances interplanaires proches, séquences d'empilement du même type le long de l'axe *c*, mailles 2D de même géométrie, compositions chimiques voisines. Il restera bien sûr à isoler la phase  $\beta$  à base de strontium pour parfaire cette étude comparative.

#### Références :

- (1) N. Emery, C. Hérold, P. Lagrange, *Carbon* 46 (2008) 72.
- (2) I. El Hajj, L. Speyer, S. Cahen, P. Lagrange, G. Medjahdi, C. Hérold, *Carbon* 168 (2020) 732.
- (3) I. El Hajj, L. Speyer, S. Cahen, L. Herbuvaux, P. Lagrange, G. Medjahdi, C. Hérold, *Carbon* 186 (2022) 431.
- (4) I. El Hajj, L. Speyer, S. Cahen, P. Berger, G. Medjahdi, P. Lagrange, C. Hérold, *J. Sol. State Chem.* 320 (2023) 123824.
- (5) I. El Hajj, L. Speyer, S. Cahen, P. Berger, G. Medjahdi, P. Lagrange, C. Hérold, *Carbon Lett.* (2022).

## Carbones durs à porosité contrôlée pour les électrodes de batteries sodium-ion

Loris Raspado, Lucie Speyer, Sébastien Cahen, Sébastien Fontana, Claire Hérold  
Institut Jean Lamour  
Campus ARTEM, 2 allée André Guinier, 54011 Nancy

Les carbones durs constituent des candidats prometteurs comme matériaux d'électrode négative pour les batteries sodium-ion et font l'objet de nombreux travaux. Il s'agit de matériaux désordonnés, constitués de petits domaines graphitiques orientés de façon aléatoire les uns par rapport aux autres. Cette structure implique la présence de micropores, dont une certaine proportion reste fermée. Les carbones durs sont élaborés par simple pyrolyse de précurseurs accessibles et variés tels que les sucres ou bien les déchets issus de la biomasse. Le stockage du sodium dans les carbones durs se fait selon plusieurs phénomènes : les ions sodium peuvent s'adsorber sur les défauts du carbone dur (fonctions de surfaces, défauts structuraux), s'intercaler entre les plans de graphène des petits domaines graphitiques, ou encore diffuser jusque dans la porosité fermée pour y former des clusters. Les caractéristiques physico-chimiques des carbones durs influencent donc ces différents phénomènes et en conséquence les performances électrochimiques : il est donc particulièrement important de bien comprendre les phénomènes de stockage du sodium afin d'optimiser les conditions de préparation des carbones durs (1).

Une courbe typique de charge/décharge galvanostatique sur un carbone dur montre trois régions distinctes : une décroissance brutale à haut potentiel, puis une pente plus douce à des potentiels intermédiaires et enfin un plateau à bas potentiel. Il est particulièrement important de développer la région de la courbe associée au plateau, car elle permet d'obtenir des capacités élevées à potentiel faible. Ce plateau est associé soit à la formation de clusters de sodium dans la porosité fermée (2,3), soit à l'intercalation du sodium dans les domaines graphitiques (4), soit à ces deux phénomènes à la fois (5) : ce point reste encore sujet à controverse. Par ailleurs, lors des premiers cycles de fonctionnement de la batterie, une couche de passivation (SEI : solid electrolyte interphase) se forme à la surface de l'électrode négative par réduction de l'électrolyte. Cette couche, bien que nécessaire au fonctionnement de la batterie, consomme des ions sodium de façon irréversible lors de sa formation, ce qui limite donc la capacité du matériau d'électrode. Afin de limiter la formation de la SEI, il faut donc limiter la surface spécifique du carbone dur (6). L'augmentation de la microporosité fermée et la diminution de la surface spécifique s'obtiennent toutes deux par le biais de températures de pyrolyse élevées (aux alentours de 1400°C), ce qui est assez énergivore.

Cette étude propose une méthode de synthèse alternative, qui est la pyrolyse sous pression. Les carbones durs sont préparés à partir de saccharose, tout d'abord par prétraitement à 500°C dans un four tubulaire sous flux d'argon, avec application d'une pression pouvant aller jusqu'à plusieurs bars grâce à un dispositif spécifique conçu au laboratoire. Ensuite, une deuxième étape de pyrolyse classique à 950°C est appliquée.

Pour une gamme de pressions allant de 1 jusqu'à 7 bar, la composition chimique des échantillons reste pratiquement inchangée. Les carbones durs ont également été analysés par microscopie électronique en transmission, diffraction des rayons X et spectroscopie Raman. Il apparaît que la variation de la pression n'induit aucune modification significative de la qualité structurale des échantillons. En revanche, l'étude des échantillons par adsorption de gaz (N<sub>2</sub> et CO<sub>2</sub>) montre que par augmentation de la pression, la surface spécifique diminue de moitié

(313 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> pour 1 bar jusqu'à 153 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> pour 7 bar). La physisorption de gaz ne permettant d'avoir accès qu'à la microporosité ouverte des carbones durs, les échantillons ont également été analysés par diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS) afin d'obtenir des informations sur la porosité fermée. Les courbes confirment que l'augmentation de la pression permet un développement des micropores fermés dans les carbones durs. La diminution de la surface spécifique ainsi que la fermeture des pores sont attribuées à la contrainte qu'engendre la pression sur les gaz émis lors de l'élimination des hétéroatomes durant le traitement thermique.

L'effet de la pression sur les performances électrochimiques des carbones durs est étudié par cyclage galvanostatique en pile bouton face à une électrode de sodium. Les courbes de charge/décharge pour les échantillons traités à 1 et 7 bar sont tracées Figure 1.

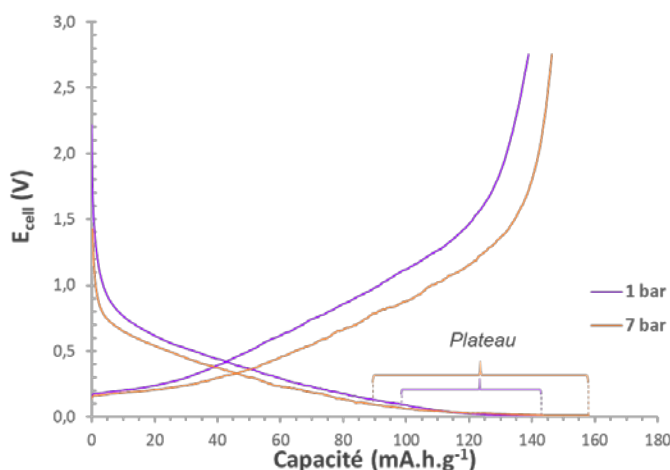


Figure 1 : Courbes de charge/décharge galvanostatique (C/10) au 5<sup>ème</sup> cycle pour les échantillons préparés à 950°C à 1 et 7 bar.

L'augmentation de la pression conduit à une augmentation de la capacité des carbones durs. La capacité irréversible est notamment plus faible pour l'échantillon traité à 7 bar, en accord avec sa surface spécifique plus faible, et une augmentation de la capacité associée au plateau (de 47 mAh.g<sup>-1</sup> à 70 mAh.g<sup>-1</sup>, soit 33% à 45% de la capacité totale respectivement) est également observée pour cet échantillon. Ce dernier point est également intéressant pour la compréhension des mécanismes de stockage du sodium dans les carbones durs. En effet, la texture poreuse étant la seule caractéristique des matériaux qui change de façon significative lorsque la pression varie, la capacité plateau est vraisemblablement bien associée au remplissage de la porosité fermée des carbones durs par le sodium.

L'application d'une pression pendant le traitement thermique est donc validée par ces premiers résultats comme une méthode efficace pour améliorer les performances électrochimiques des carbones durs tout en restant à des températures assez modérées. Par ailleurs, la variation de la texture poreuse toutes choses égales par ailleurs permet de progresser dans la compréhension des mécanismes de stockage du sodium dans les carbones durs, essentielle pour une optimisation de leurs performances.

#### Références :

- (1) D. Saurel, B. Orayech, B. Xiao, D. Carriazo, X. Li, T. Rojo, *Advanced Energy Materials* 8 (2018) 1703268.
- (2) D. A. Stevens, J. R. Dahn, *Journal of the Electrochemical Society* 148 (2001) 803.
- (3) S. Zhou, Z. Tang, Z. Pan, Y. Huang, L. Zhao, X. Zhang, D. Sun, Y. Tang, A. Dhmees, H. Wang, *SusMat* 2 (2022) 357.
- (4) S. Alvin, H. Cahyadi, J. Hwang, W. Chang, S. Kwak, J. Kim, *Advanced Energy Materials* 10 (2020) 2000283.
- (5) B. Tratnik, N. Van de Welde, I. Jerman, G. Kapun, E. Tchernychova, M. Tomsic, A. Jannik, B. Genorio, A. Vizintin, R. Dominko, *ACS Applied Energy Materials* 5 (2022) 10667.
- (6) C. Bommier, W. Luo, W. Gao, A. Greaney, S. Ma, X. Ji, *Carbon* 76 (2014) 165.

## Evaluation de la régénération de $\text{LiFePO}_4$ par lithiation directe

Tassadit Ouaneche<sup>a,b,c</sup>, Lorenzo Stievano<sup>b,c</sup>, Claude Guéry<sup>a,c</sup>, Laure Monconduit<sup>b,c</sup>, Moulay T. Sougrati<sup>b,c</sup> et Nadir Recham<sup>a,c</sup>

<sup>a</sup> Laboratoire de Réactivité et Chimie des Solides (LRCS), CNRS UMR 7314, 80039 Amiens

<sup>b</sup> Institut Charles Gerhardt Montpellier (ICGM), CNRS, ENSCM, 34090 Montpellier

<sup>c</sup> Réseau Français sur le Stockage Electrochimique de l'Energie (RS2E), CNRS 3459, F-80039 Amiens

La forte demande en batteries lithium-ion en particulier pour les véhicules électriques va nécessairement conduire à l'accroissement du stock de batteries en fin de vie déjà constitué par les applications « portable » et « petite mobilité ». Vu le contexte économique, géopolitique et environnemental actuel, le recyclage de ces batteries en fin de vie devient une nécessité<sup>1</sup>.

Dans cette étude, nous nous intéressons au recyclage direct de la cathode  $\text{LiFePO}_4$  issue de batteries commerciales en fin de vie<sup>2</sup>. Après leur ouverture en toute sécurité (Fig. 1a), une caractérisation structurale, morphologique, spectroscopique et électrochimique de la cathode LFP a été réalisée afin de détecter la/les raison(s) de fin de vie de la batterie. Les résultats obtenus par DRX (Fig. 1b) et spectroscopie Mössbauer (Fig. 1c) ont montré que le manque de lithium dans la cathode, jusqu'à 50 %, consommé lors de la formation de la SEI, est une des raisons de la fin de vie de ces batteries, ce qui est en accord avec la littérature<sup>3</sup>.

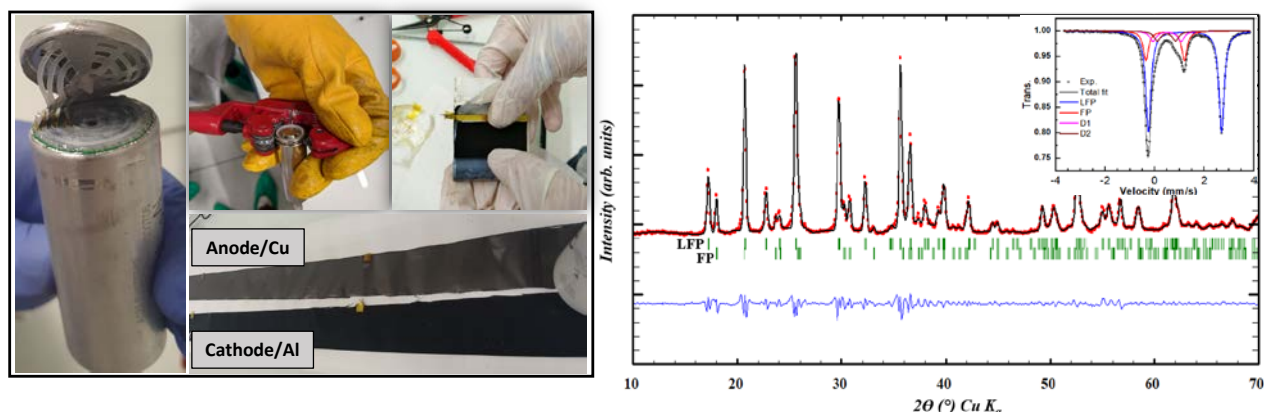


Figure 1 : a) Procédé d'ouverture d'une batterie commerciale type LFP en fin de vie en salle sèche après décharge à 0.5 V et récupération des électrodes, b) DRX et c) spectre Mössbauer de la poudre de cathode LFP récupérée

Pour remédier au problème de manque de lithium, un procédé de recyclage via la lithiation chimique directe en solution organique à température ambiante de la cathode LFP a été mis en place en utilisant l'iodure de lithium ( $\text{LiI}$ ) comme réducteur. Les différentes caractérisations de la cathode régénérée ont montré l'efficacité du procédé développé. La spectroscopie Mössbauer (Fig. 2a) indique la totale réduction du  $\text{Fe}^{\text{III}}$  ( $\text{FePO}_4$ ) en  $\text{Fe}^{\text{II}}$  ( $\text{LiFePO}_4$ ) et la caractérisation électrochimique (Fig. 2b) montre des propriétés encourageantes avec une capacité réversible de  $\sim 168$  mAh/g.

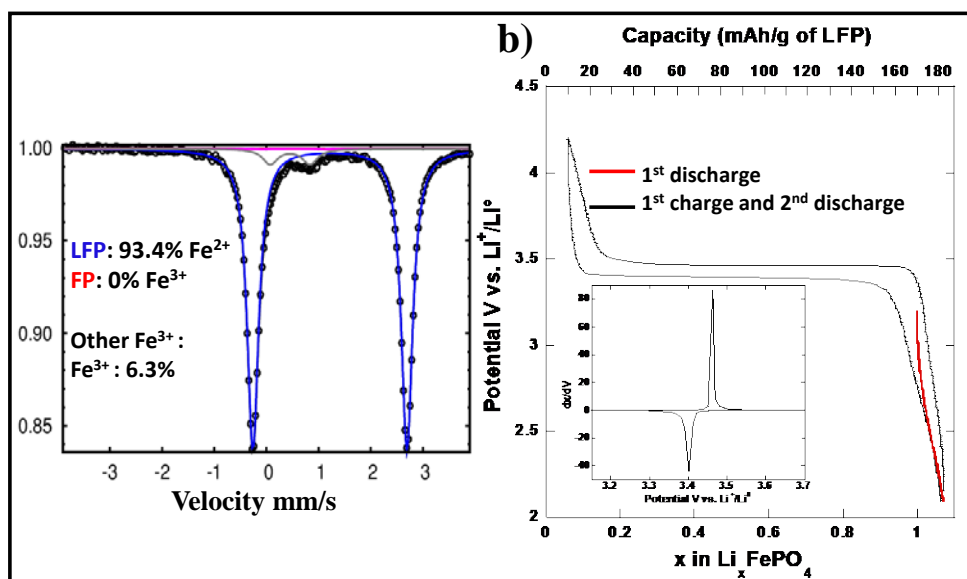


Figure 2 : a) Spectre Mössbauer et b) Cyclage galvanostatique vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}^0$  de la cathode LFP régénérée

Références :

- (1) Neumann, J. *et al.* Recycling of Lithium-Ion Batteries—Current State of the Art, Circular Economy, and Next Generation Recycling. *Adv. Energy Mater.* **12**, 2102917 (2022).
- (2) T. Ouaneche. *et al.* Room temperature efficient regeneration of spent  $\text{LiFePO}_4$  by chemical lithiation. *Submitted* (2023).
- (3) Zhou, S. *et al.* Direct recovery of scrapped  $\text{LiFePO}_4$  by a green and low-cost electrochemical re-lithiation method. *Green Chem.* **24**, 6278–6286 (2022).



## **Influence du procédé de fabrication d'électrodes de batterie sur les caractéristiques d'électrodes et les performances électrochimiques**

Jean-Baptiste GUY<sup>a</sup>, Benoit CHAVILLON<sup>a</sup>, Sophie CHAZELLE<sup>a</sup>, Frederic BOSSARD<sup>b</sup>,  
Eric MAYOUSSE<sup>a</sup>, Willy PORCHER<sup>a</sup>, Sebastien MARTINET<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Université Grenoble Alpes, CEA-Liten, Grenoble, France.

<sup>b</sup> Université Grenoble Alpes, CNRS, Grenoble INP (Institute of Engineering Univ. Grenoble Alpes), LRP, Grenoble, 38000, France.

Les différents projets de gigafactories ainsi que l'annonce récente de l'ouverture d'une mine de lithium en France montrent que le secteur des batteries Li-ion est en plein essor. Malgré des technologies de rupture comme les batteries tout solide qui mobilisent beaucoup d'effort de recherche, la technologie liquide actuelle Li-ion est loin d'être dépassée. Peu d'études relatives à la fabrication des électrodes sont publiées, bien qu'elles soient clé pour l'augmentation de la teneur de matière active, de l'extrait sec ainsi que l'augmentation de la densité d'énergie ou pour limiter les coûts de fabrication (limiter les rebuts, nécessiter moins de solvants, ...).

Les objectifs de ces travaux de thèse sont de comprendre et d'améliorer le procédé de fabrication dans son ensemble et dès la fabrication de l'encre, afin d'obtenir les meilleures performances possibles en fonction du matériau utilisé. Dans un premier temps, l'étude s'effectue en formulation aqueuse pour des électrodes négatives en graphite mais elle sera étendue par la suite à l'électrode positive en formulation organique. L'électrode négative est très intéressante d'un point de vue étude fondamentale de par ses spécificités qui limitent le fonctionnement en charge rapide des cellules avec un risque de dépôt de lithium métallique. La composition de base de cette électrode est de 96.5% de graphite (mélange de graphite naturel et artificiel à 90/10), 1.3% de Na-CMC, 1.7 % de latex et 0.5% de conducteur électronique.

Grace à des résultats préliminaires ou issus de la littérature, onze paramètres influents ont été sélectionnés. Leur impact sera déterminé en croisant des expériences et en les faisant varier. Dans une logique d'optimisation des manipulations en conservant des résultats pertinents, une approche par plan d'expérience est réalisée pour pouvoir étudier ce nombre important de paramètres. En dehors de la matière active et du mélangeur utilisé, les paramètres se regroupent en trois catégories :

- La CMC (CarboxyMéthylCellulose), Avec la masse molaire, le degré de substitution ainsi que sa teneur.
- Les conducteurs électroniques, la teneur ainsi que la nature (nanotube, nano-sphère et plaquettaire)
- Les conditions de fabrication comme la vitesse d'enduction, la porosité ou le grammage.

Afin de déterminer leurs influences, des caractérisations sont réalisées durant toute la réalisation des électrodes. Les encres sont analysées par rhéologie mais aussi au MEB, les propriétés mécaniques des électrodes sont observées ainsi que leur structuration, résistivité électronique mais aussi tortuosité. Dans un dernier temps les électrodes obtenues sont assemblées en cellules et des tests électrochimiques de cyclage et de tenue en puissance sont réalisés.

Plus précisément, les courbes d'écoulement obtenues avec les différentes encres seront comparées, pour cela l'utilisation d'un modèle s'est avérée nécessaire. Le modèle existant (Carreau) n'étant pas adapté à un système « encre de batterie », une modification de ce dernier a permis de décrire au mieux les différentes courbes comme le montre la figure 1. L'extraction des paramètres permettant de comparer les encres entre elles selon le changement de composition ou de préparation.

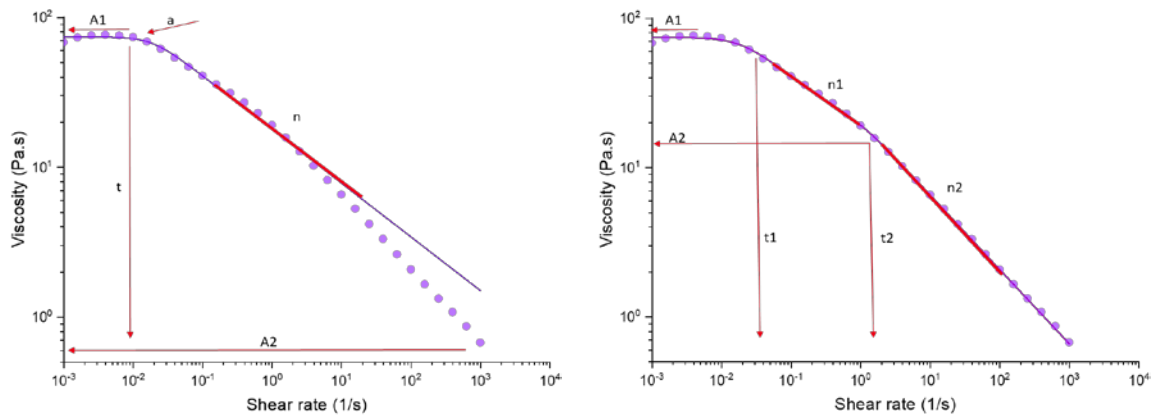


Figure 1 : Courbe d'écoulement décrite avec le modèle de Carreau (gauche) et le modèle modifié qui s'adapte aux encres de batteries (droite)

La tortuosité est aussi un paramètre particulièrement sensible par rapport à la problématique de charge/décharge rapide [1] ; ce paramètre est mesuré par impédance électrochimique en configuration électrode bloquante et correspond à la mesure de la distance à parcourir pour les ions afin de traverser une électrode (Figure 2). [2]

Suite à cette première approche pour évaluer les paramètres les plus influents, un second plan d'expériences, plus précis, sera réalisé en se concentrant sur les paramètres les plus impactant identifiés auparavant. Ce second plan donnera des résultats quantitatifs voir prédictifs, pouvant permettre de déterminer les conditions et les formulations optimales en fonction des résultats souhaités et des régimes de charge et de décharge visés.

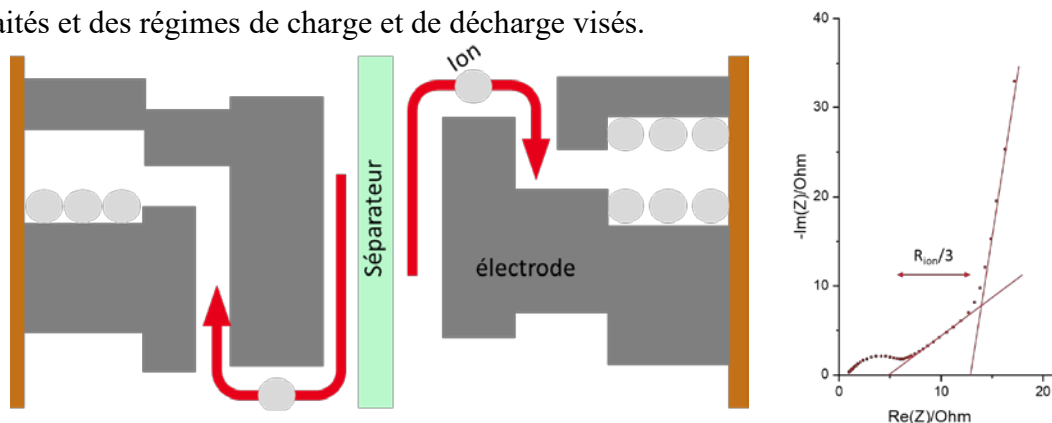


Figure 2 : Schéma de la tortuosité d'une électrode, cellule symétrique (gauche) exemple de spectre d'impédance électrochimique pour une cellule en configuration bloquante (droite)

- [1] D. Griebl, A. Adam, K. Huber, and A. Kwade, "Effect of the Slurry Mixing Process on the Structural Properties of the Anode and the Resulting Fast-Charging Performance of the Lithium-Ion Battery Cell," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 169, no. 2, p. 020531, 2022, doi: 10.1149/1945-7111/ac4cdb.
- [2] J. Landesfeind, J. Hattendorff, A. Ehrl, W. A. Wall, and H. A. Gasteiger, "Tortuosity Determination of Battery Electrodes and Separators by Impedance Spectroscopy," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 163, no. 7, pp. A1373–A1387, 2016, doi: 10.1149/2.1141607jes

## Investigating LiFePO<sub>4</sub> electrode degradation in water-in-salt electrolyte

Célia Doublet,<sup>a</sup> Lauréline Lecarme,<sup>a</sup> Julien Giboz,<sup>a</sup> Marta Mirolo,<sup>b</sup> Claire Villevieille.<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Univ. Grenoble Alpes, Univ. Savoie Mont Blanc, CNRS, Grenoble INP, LEPMI, 38000 Grenoble, France

<sup>b</sup> ESRF, The European Synchrotron, 71 Avenue des Martyrs, CS40220, 38043 Grenoble, France

Lithium-ion battery safety can be enhanced by replacing the flammable organic-electrolyte by a water based one. Unfortunately, the electrochemical stability window of water is limited (1.23 V) but can be enhanced with water-in-salt electrolyte (WISE) where the salt exceeds the solvent in mass and volume. High salt concentration reduces drastically water molecule activity, pushing further Hydrogen Evolution Reaction (HER) and Oxygen Evolution Reaction (OER) potential, broadening the electrolyte electrochemical stability window up to 3 V<sup>1</sup>. However, during cycling, several issues linked to the release of free water molecules occur leading to poor electrochemical performance.

In the present case, we decided, to investigate the impact of WISE on LiFePO<sub>4</sub> positive electrode materials prior cycling. The question being if the decompositions are driven by the electrochemical response or if the surface chemistry can play a role even before starting cycling. To do so, LiFePO<sub>4</sub> electrodes were soaked during 24 h in aqueous electrolyte at different salt concentration (from 0 mol·kg<sup>-1</sup> to 21 mol·kg<sup>-1</sup>), then washed and dried before being investigated with multi-scale characterisation techniques. First, the soaked electrodes were cycled using Galvanostatic Cycling with Potential Limitation (GCPL) to evaluate the impact of the soaking on the electrochemical performance in classic organic-based electrolyte (Figure 1). As can be seen, soaking the electrode in water is detrimental since the specific charge is lower than pristine (unsoaked) sample. In the case of the electrodes soaked in WISE, the electrochemical performance remains closely the same as the pristine but a polarisation is seeing building up maybe related to a change of surface chemistry.

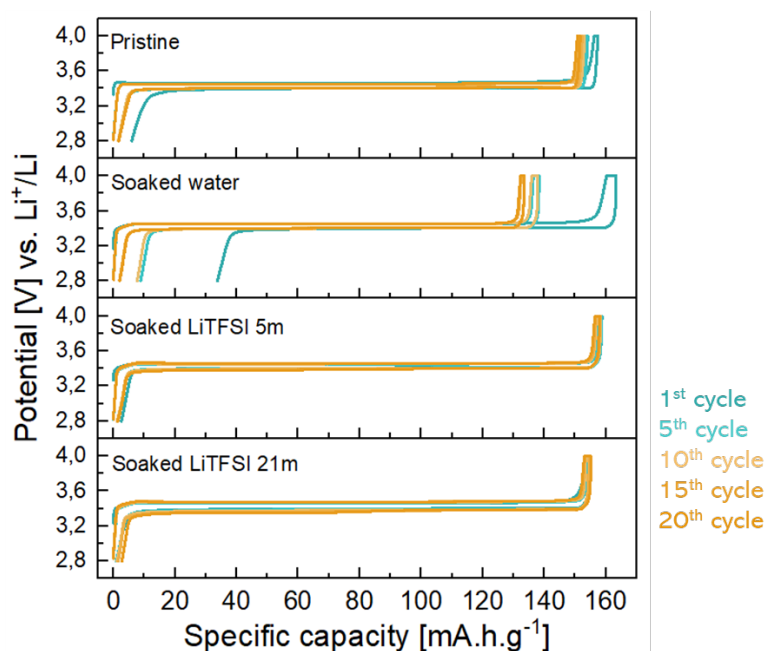


Figure 1 – Specific capacity of LiFePO<sub>4</sub> soaked electrode obtained in coin cell vs Li metal at C/20 rate.

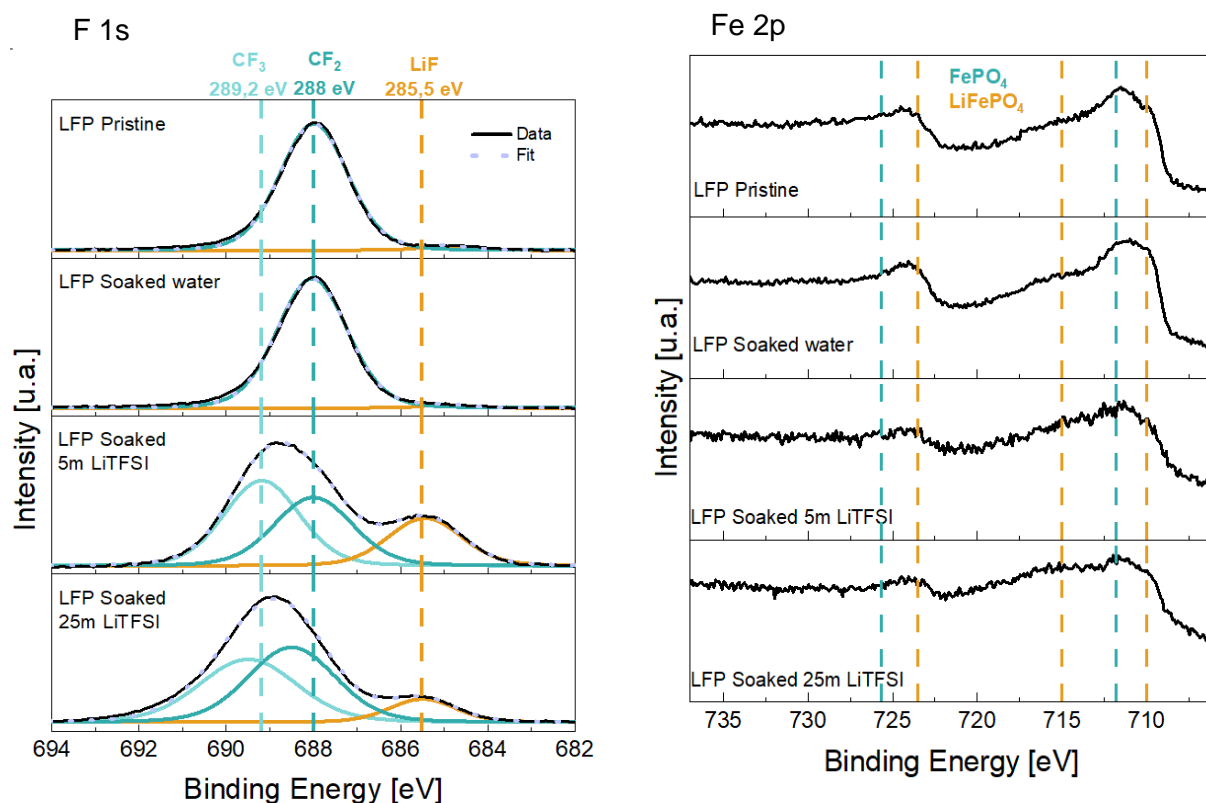


Figure 2 – F 1s and Fe 2p XPS spectra of unsoaked and soaked electrodes

Additional investigations were carried out by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) in order to investigate the upper surface of the electrode ( $\sim 7$  nm) to determine the surface chemistry. Moreover, X-ray absorption spectroscopy (XAS) was used to assess iron oxidation state of the electrode both at the surface, using X-ray fluorescence micro XAS (ID21 beamline at ESRF) and in the bulk, through transmission measurement (SNBL beamline at ESRF).

Results tend to indicate surface decomposition of the active material with an evolution of Fe and Li loss depending on the electrolyte salt concentration. LiF contribution on F 1s spectrum (Figure 2) recalls the formation of a protective layer on the electrode coming from the decomposition products of the salt in the organic electrolytes and/or the decomposition of the binder<sup>2</sup>, its formation process is yet to be understood and will be investigated in our water-in-salt system. A clear evolution of the surface species, depending on the presence of the salt in the aqueous electrolyte, demonstrates interaction between the electrode's materials and the electrolyte. XAS measurement performed in transmission at the Fe K-edge reveals mostly no modification indicating that the bulk might not be affected by the soaking process.

The correlation of the results gathered from multi-scale characterisation techniques, helps us to address the degradation mechanisms occurring in water-in-salt batteries.

- (1) Suo, L.; Borodin, O.; Gao, T.; Olguin, M.; Ho, J.; Fan, X.; Luo, C.; Wang, C.; Xu, K. "Water-in-Salt" Electrolyte Enables High-Voltage Aqueous Lithium-Ion Chemistries. *Science* **2015**, *350* (6263), 938–943. <https://doi.org/10.1126/science.aab1595>.
- (2) Castro, L.; Dedryvère, R.; El Khalifi, M.; Lippens, P.-E.; Bréger, J.; Tessier, C.; Gonbeau, D. The Spin-Polarized Electronic Structure of  $\text{LiFePO}_4$  and  $\text{FePO}_4$  Evidenced by in-Lab XPS. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114* (41), 17995–18000. <https://doi.org/10.1021/jp106631v>.

————— **Posters** —————



## Stabilising Conversion Anodes with Solid Molecular Ionic Composite Electrolytes for Solid State Lithium Ion Batteries: membranes

Soha ALDROUBI<sup>a</sup>, Lizon JOSEFOWICZ<sup>a</sup>, Nicolas LOUVAIN<sup>a</sup>

<sup>a</sup> ICGM, Univ Montpellier, CNRS, ENSCM, Montpellier, France

<sup>a</sup> Pôle Chimie Balard Recherche, 1919 route de Mende, 34293 Montpellier Cedex 5

Solid State Batteries (SSBs) represent the most promising "next-gen" chemistry for Li-based batteries<sup>1</sup>, as they combine the substantially increased energy density (>450Wh/kg) and improved safety that is needed to accelerate a societal shift from fossil fuels. Their development is currently stalled however, by challenges related to electrolyte performance at lower temperatures, and by problems controlling the efficient deposition and stripping of metallic lithium anodes. The SMICE-Li project proposes a new and entirely novel approach to address these problems, by combining high capacity conversion-type anode materials (CAMs) with a new class of solid state Li-ion electrolyte: A Solid Molecular Ionic Composite Electrolyte (SMICE).

Poly(2,2'-disulphonyl-4,4'-benzidine terephthalamide) or PBDT is used as polymer for electrolyte membranes in this project. It is a charged aromatic polyamide that has a double helix conformation. This macromolecule shows a high rigidity and a very important axial persistence length (~1 micrometer). Its mechanical properties combined with its high charge density offer the opportunity to produce molecular ionic composites with ionic liquids. The preparation of hydrogels and ionic gels showing their great potential as functional materials for fuel cells, sensors and batteries is possible using this sulfonated aramid polyanion<sup>2</sup>.

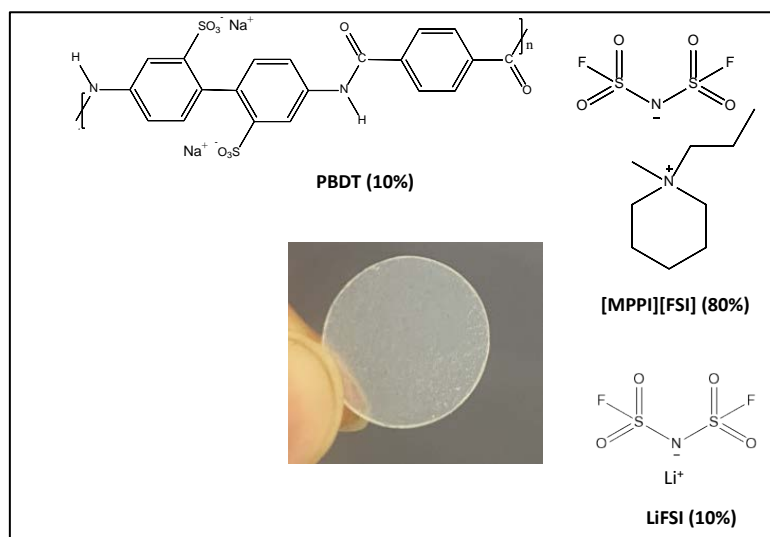


Figure 1 Molecular composition of SMICE-Li electrolyte.

Ionic liquids have been alternatives to organic electrolytes in Li-ion batteries due to their excellent thermal and chemical properties, their stability, their non-flammability, their quasi-zero vapor pressure, their wide electrochemical window and their high ionic conductivity in the range  $10^{-3} - 10^{-2}$  S.cm<sup>-1</sup> at room temperature<sup>3</sup>.

The preparation of the membrane is carried out by mixing an aqueous solution containing the polymer with the ionic liquid and the Lithium salt dissolved in an organic solvent at high

temperature (85°C). Drying under vacuum is required to eliminate solvents. The ionic liquid used in the production of the membrane is the N-propyl-N-methylpiperidinium bis(fluorosulfonyl)imide [MPPI][FSI] having a capacity of 60 mAhg<sup>-1</sup> (Figure 2a). The electrochemical performance of the membrane has been tested based on galvanostatic analyzes and cyclic voltammetry. In our study, an imidazolium-based ionic liquid 1-benzyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide [(Bn)mim][NTf<sub>2</sub>] not previously used as an electrolyte for Li-ion batteries was tested. A capacity of 157 mAhg<sup>-1</sup> (Figure 2b) is reached, which opens up prospects for the development of new similar electrolyte membranes for SSBs.

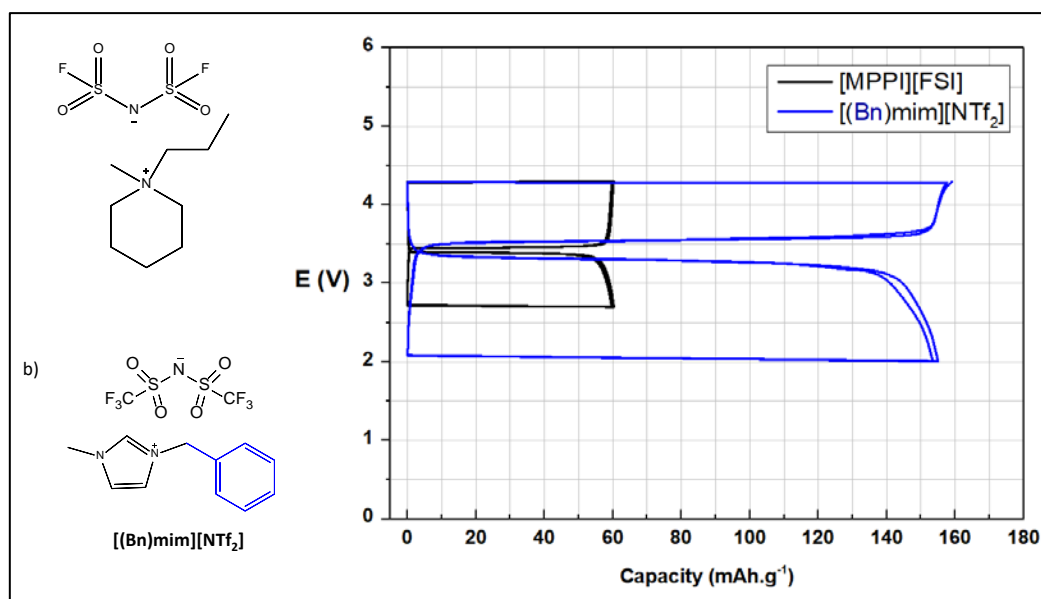


Figure 2 Difference of capacity between the two electrolytes [MPPI][FSI] and [(Bn)mim][NTf<sub>2</sub>].

SMICE-Li will combine predictive modelling with fundamental interphase studies to tailor and match materials for best performance, with the objective of demonstrating the potential of an entirely new class of SSB that addresses the problems limiting current SSBs. We will present our work about electrolyte membranes and our methodology to study the membrane chemical stability and we will develop membranes by using different types of ionic liquids with various composition in polymer, ionic liquid and lithium salt.

#### Références

- (1) W. Fitzhugh, X. Chen, Y. Wang, L. Ye and X. Li, *Energy & Environmental Science*, 14 (2021), 4574.
- (2) Y. Wang, Y. He, Z. Yu, J. Gao, S. Ten Brinck, C. Slebodnick, G. B. Fahs, C. J. Zanelotti, M. Hegde and R. B. Moore, *Nature communications*, 2019, **10**, 1.
- (3) A. GUERFI, M. DONTIGNY, P. CHAREST, *et al.* Improved electrolytes for Li-ion batteries: Mixtures of ionic liquid and organic electrolyte with enhanced safety and electrochemical performance, *Journal of Power Sources*, 195 (2010), 845.



## Approches de synthèse en milieu confiné d'hétérostructures multifonctionnelles lamellaires et d'aimants 2D

P. Chapel<sup>1</sup>, Y. Wang<sup>1</sup>, C. Leuvrey<sup>1</sup>, P. Rabu<sup>1</sup>, G. Rogez<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup> IPCMS, UMR CNRS-Unistra 7504, Strasbourg, France

(\*) rogez@unistra.fr

Le développement des matériaux hybrides (organique/inorganique) afin d'obtenir des matériaux multifonctionnels permet d'étendre de nombreux domaines de recherche. Parmi ces matériaux, les pérovskites lamellaires (type Aurivillius, Dion-Jacobson, Ruddlesden-Popper) peuvent se présenter comme de bons candidats dès lors que la possibilité de les fonctionnaliser avec des composés organiques a été largement démontrée.<sup>1,2</sup> Récemment, notre groupe a montré la possibilité d'insérer des métaux de transition dans ces structures lamellaires hybrides, permettant d'envisager la formation d'un réseau de coordination dans l'espace interlamellaire confiné (Figure 1).<sup>3</sup>

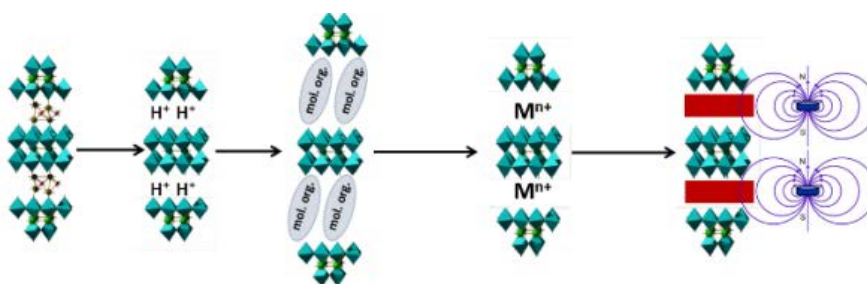


Figure 1: Schéma d'une voie de synthèse en milieu confiné de réseaux de coordination 2D.

Dans ce poster, nous présenterons les modes opératoires et mécanismes d'insertion de métaux de transition dans une phase d'Aurivillius  $\text{Bi}_2\text{SrTa}_2\text{O}_9$  et dans une phase Dion-Jacobson  $\text{RbLaNb}_2\text{O}_7$ . Nous détaillerons plus particulièrement les conditions d'insertion d'ions  $\text{Cu}^{2+}$  (influences de la phase lamellaire de départ, de l'intermédiaire organique utilisé ou encore de la quantité de sel métallique utilisée) à travers diverses techniques de caractérisation comme la diffraction des rayons X, la quantification par spectroscopie UV/Vis ou bien par analyse MEB-EDX.

Les composés obtenus conservent leur caractère lamellaire, avec une évolution de la distance interlamellaire en accord avec le remplacement de l'ammonium intermédiaire par le cation métallique (de 1,5 nm à 1,1 nm), même si la cristallinité est largement diminuée (Figure 2.a). Les cristallites formées présentent une morphologie plaquettaire (Figure 2.b).

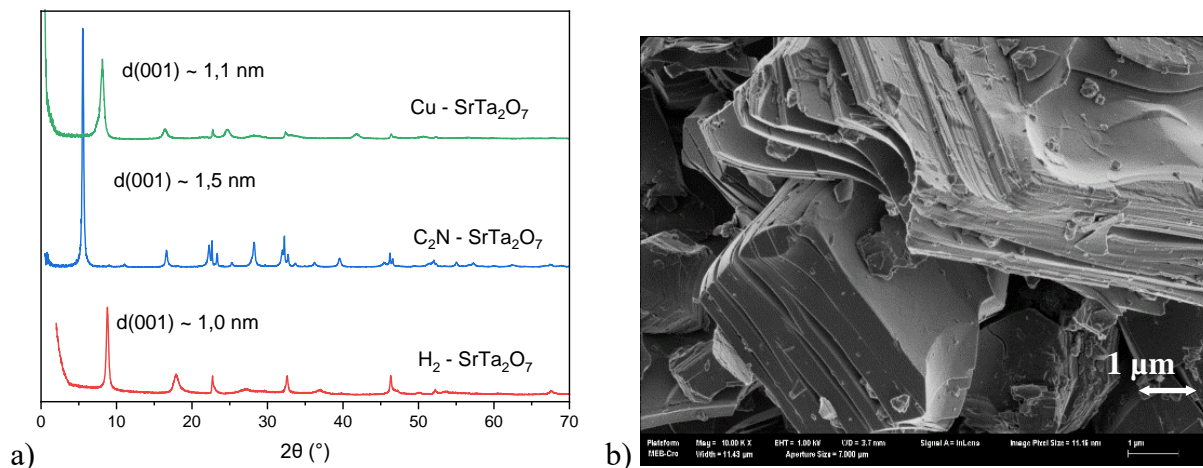


Figure 2 : a) Diffraction des rayons X du  $H_2Bi_{0.1}Sr_{0.85}Ta_2O_7$  (HST) ( $(C_2H_5NH_3)_{0.8}H_{1.2}Bi_{0.1}Sr_{0.85}Ta_2O_7$  (C<sub>2</sub>N-HST) et  $Cu_{0.3}H_{1.4}Bi_{0.1}Sr_{0.85}Ta_2O_7$  (Cu-HST) b) Image en microscopie électronique à balayage du composé  $Cu_{0.3}H_{1.4}Bi_{0.1}Sr_{0.85}Ta_2O_7$ .

Les analyses quantitatives permettent d'identifier une limite d'insertion du cuivre dans les feuillets, autour de 0.3Cu/2Ta (Figure 3). Nous cherchons actuellement à étendre cette approche à l'insertion d'autres métaux, notamment trivalents.

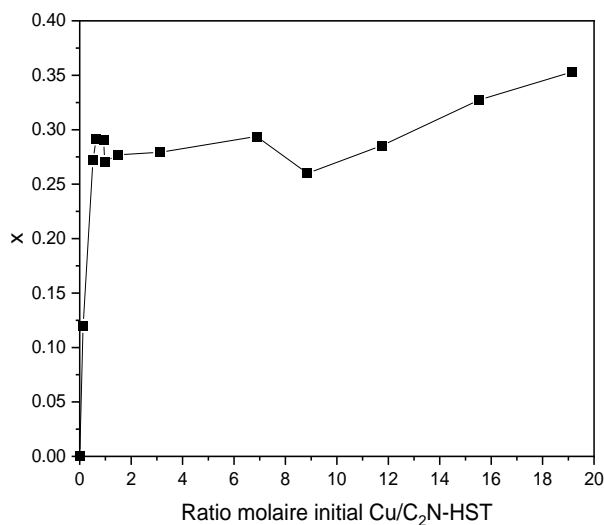


Figure 2: Quantité de cuivre inséré en fonction de la quantité initiale mise en jeu (formule brute considérée :  $Cu_xH_{1-2x}Bi_{0.1}Sr_{0.85}Ta_2O_7$ ).

#### Références :

- (1) Tsunoda, Y.; Sugimoto, W.; Sugahara, Y. Intercalation Behavior of *n*-Alkylamines into a Protonated Form of a Layered Perovskite Derived from Aurivillius Phase Bi<sub>2</sub>SrTa<sub>2</sub>O<sub>9</sub>. *Chem. Mater.* **2003**, *15* (3), 632–635.
- (2) Wang, Y.; Delahaye, E.; Leuvre, C.; Leroux, F.; Rabu, P.; Rogez, G. Efficient Microwave-Assisted Functionalization of the Aurivillius-Phase Bi<sub>2</sub>SrTa<sub>2</sub>O<sub>9</sub>. *Inorg. Chem.* **2016**, *55* (8), 4039–4046.
- (3) Wang, Y. Hybridation d'oxydes lamellaires: De l'insertion à la synthèse *in situ*. *Université de Strasbourg*, **2016**

## Optimisation du procédé d'extrusion-laminage pour la fabrication de cellule Li-ion à électrolyte tout solide

Anthony De Simone, Dane Sotta, Hervé Manzanarez, Sébastien Martinet  
Université Grenoble Alpes, CEA-Liten, Grenoble, France  
17 avenue des Martyrs, 38000 Grenoble

Les batteries lithium-ion (Li-ion) ont connu un essor considérable en tant que système de stockage d'énergie pour des dispositifs électroniques portatifs ou encore pour les véhicules électrifiés dont la demande a doublé ces deux dernières années. En conséquence, les fabricants de cellules sont à la recherche permanente de solutions techniques permettant la diminution des coûts de leurs lignes de production. Il a été démontré que l'étape la plus critique tant d'un point de vue technique qu'environnemental et économique lors de la fabrication d'une cellule est la production des électrodes positives et négatives, à savoir, la préparation des encres et leurs enductions sur collecteur de courant. En particulier la formulation des encres d'électrodes positives fait intervenir l'utilisation d'un solvant toxique (N-méthyl-2-pyrrolidone) qui est par la suite éliminé lors d'une étape de séchage et dont les effluents doivent être retraités.

Il existe cependant des alternatives à ce procédé conventionnel tel que le procédé d'extrusion qui présente de réels avantages pour la fabrication de composants pour batterie. En effet, l'extrusion permet la mise en œuvre de façon continue de matrices visqueuses fortement chargées en associant les étapes de mélange (homogénéisation, dispersion) et de mise en œuvre (sortie d'extrusion sur filière plate, laminage) sans nécessiter l'emploi de solvant. Son utilisation à l'échelle industrielle dans la production de batterie pourrait donc permettre de répondre à plusieurs problématiques en associant processus continu, faible empreinte au sol et coûts limités notamment par l'élimination des étapes de séchage et de retraitement des effluents. En parallèle du déploiement à grande échelle des batteries Li-ion à électrolyte liquide (Gen3), une nouvelle génération de batteries Li-ion utilisant des électrolytes solides est actuellement en phase de développement (Gen4). Ces dernières contiennent une membrane solide conductrice du lithium qui se substitue à l'électrolyte liquide conventionnel apportant ainsi des améliorations en terme de sécurité ainsi qu'une augmentation de la densité d'énergie grâce à l'utilisation d'un feuillard fin de lithium métallique à l'électrode négative. Ces électrolytes solides peuvent se présenter sous la forme de polymères conducteurs, de solides conducteurs inorganiques (oxydes, phosphates, sulfures) ou bien de composites contenant polymères et inorganiques.

Plusieurs familles contiennent donc une fraction plus ou moins élevée de polymères qui rend alors théoriquement possible leur mise en œuvre par extrusion.

De nombreux polymères ont été étudiés en tant que matrices d'électrolytes solides ou comme liants dans la production d'électrode. Le polyoxyéthylène (POE) est le premier candidat à avoir été identifié comme polymère conducteur et a fait l'objet de nombreux développements ces 50 dernières années pour atteindre sa commercialisation en cellules tout-solide<sup>1</sup>. D'autres polymères présentent des performances proches de celles du POE, comme par exemple le polycaprolactone (PCL) qui est un matériau bio-sourcé, ce qui pourrait permettre de réduire encore davantage l'impact environnemental de la production industrielle de batteries (Figure 1).

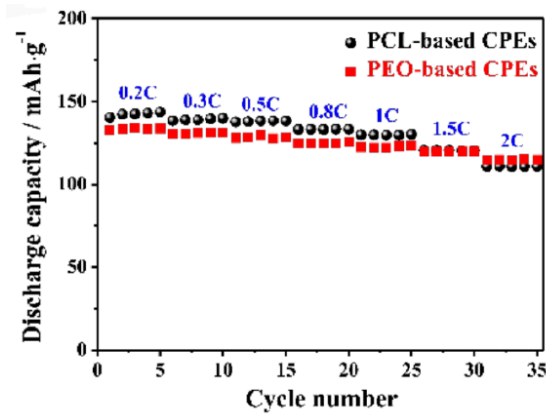


Figure 1 : Evolution de la capacité de décharge de membranes composites polymères à matrice POE et PCL en cellule complète Li/LFP à 55 °C en régime croissant de 0,2C à 2C<sup>2</sup>

L'objectif de cette étude est de mettre en œuvre en continu des membranes d'électrolytes composites ainsi que des électrodes positives par le procédé d'extrusion-laminage. Le PCL est utilisé comme polymère « modèle » car disponible en grande quantité industriellement et des outils de modélisation seront mis en place pour aider à évaluer la processabilité des mélanges. Le taux de charge extrêmement élevé des électrodes ( $\pm 90\%$ ) représente nécessairement une limite pour le procédé d'extrusion comme cela a pu être constaté à plus petite échelle sur une micro-extrudeuse conique. De nombreux paramètres régissent le procédé d'extrusion donc l'optimisation d'une formulation et de sa mise en œuvre nécessite un grand nombre d'essais expérimentaux. Dans cette étude nous nous aidons par exemple d'un logiciel métier de modélisation du procédé d'extrusion (LUDOVIC<sup>®</sup> développé par la société Sciences Computers Consultants) afin d'évaluer les limites de mise en œuvre des compositions étudiées et ainsi limiter le nombre d'essais (Figure 2).

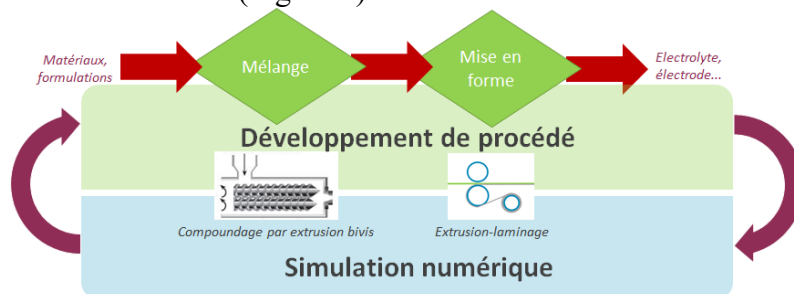


Figure 2 : Représentation schématique du processus d'optimisation d'une formulation d'électrode mise en œuvre par extrusion à l'aide d'un logiciel de modélisation.

Cet outil de simulation fait appel à différents paramètres d'entrée tels que la géométrie de l'équipement (dimensions des vis et des fourreaux, profil de vis, ...), les propriétés physico-chimiques des matériaux (viscosité, facteur de forme, conductivité et capacité thermiques) ainsi que les conditions opératoires (températures des fourreaux, vitesse de rotation des vis, débits d'introduction des matières premières, ...). Des méthodes de caractérisation adaptées (conductivité thermique, calorimétrie, rhéologie, ...) doivent être mises en place en amont pour déterminer l'ensemble des paramètres nécessaires à la simulation et s'approcher ainsi le plus possible des résultats expérimentaux.

L'objectif final de cette étude sera l'assemblage d'un prototype de batterie complète « tout solide » mise en forme par extrusion-laminage.

Références :

- (1) Fan P. *et al. Adv. Funct. Mater* **31** (2021) 20101380
- (2) Li Y. *et al. Electrochimica Acta* **424** (2022) 1406

## **Impact de la microstructure des précurseurs pour oxydes lamellaires $\text{Li}_{1+x}\text{M}_{1-x}\text{O}_2$ (M=Mn, Ni) sur leurs propriétés électrochimiques dans les batteries Li-ion à haute densité d'énergie**

Valentine Destarquet<sup>a,b,c</sup>, François Weill<sup>b,c</sup>, Violetta Arszewska<sup>d</sup>, Raja Znaiguia<sup>d</sup>,  
Viktor Nikitin<sup>e</sup>, Arash Jamali<sup>a,c</sup>, Pierre-Etienne Cabelguen<sup>d</sup>,  
Arnaud Demortière<sup>a,c</sup>, Laurence Croguennec<sup>b,c</sup>

<sup>a</sup> CNRS, Laboratoire de Réactivité et Chimie du Solide, 15 rue Baudelocque, 80000 Amiens, France

<sup>b</sup> CNRS, Univ. Bordeaux INP, ICMCB, UMR CNRS 5026, 33600 Pessac, France

<sup>c</sup> RS2E, Réseau Français sur le Stockage Electrochimique de l'Energie, CNRS3459, 80039 Amiens Cedex 1, France

<sup>d</sup> Umicore, rue du Marais 31, 1000 Bruxelles, Belgique

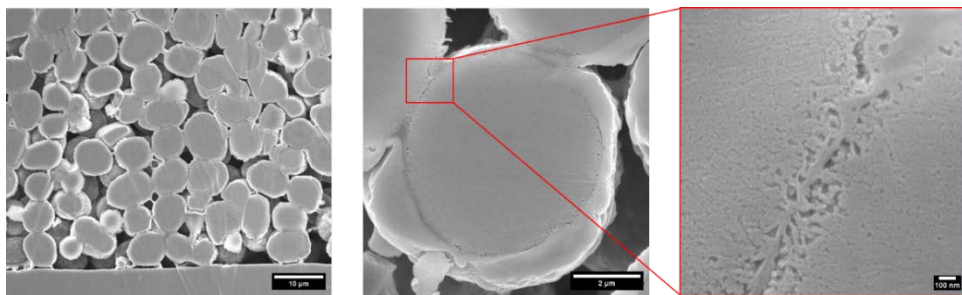
<sup>e</sup> Advanced Photon Source (ID32), Building 401, Argonne National Laboratory, 9700 S Cass Ave, Lemont, IL 60439, USA

Pour répondre aux besoins d'autonomie des véhicules électriques, il est nécessaire d'augmenter la densité d'énergie des batteries Li-ion, qui est actuellement d'environ 200 Wh/kg. En ce sens, les oxydes lamellaires dits Li-rich de formule  $\text{Li}_{1+x}(\text{Ni},\text{Mn})_{1-x}\text{O}_2$  sont très prometteurs (1). En effet, ils mettent en jeu des réactions redox cationiques, mais aussi anioniques avec l'activation du redox de l'oxygène à haut potentiel ( $\sim 4.5$  V vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}$ ) (2). Ils présentent alors une densité d'énergie théorique supérieure à 900 Wh/kg à l'échelle du matériau actif grâce à leur capacité élevée. Ils permettent également d'atteindre des densités d'énergie similaires aux matériaux NMC à un coût plus faible, du fait de leur teneur riche en manganèse. Cependant, l'activation redox de l'oxygène mène à une perte irréversible de ce dernier, provoquant une réorganisation cationique en surface (3), détériorant les performances électrochimiques. Le stress mécanique provoqué dans les particules primaires impacte la microstructure des particules secondaires, en fonction de leur porosité initiale (4). Le redox anionique engendre également des limitations majeures en termes de cinétique, restreignant les performances en puissance. Pour comprendre ces phénomènes liés à la microstructure des précurseurs et à l'étape de calcination pour former la phase lithiée, il faut connaître la morphologie en 3 dimensions des particules secondaires des précurseurs. Pour ce faire, nous avons procédé à l'analyse des précurseurs par nanotomographie aux rayons X (TXM) couplée à la spectroscopie XANES au rayonnement synchrotron (ID32, ANL, Chicago, USA), afin d'étudier leur microstructure et la répartition des éléments chimiques au sein des particules et agrégats.

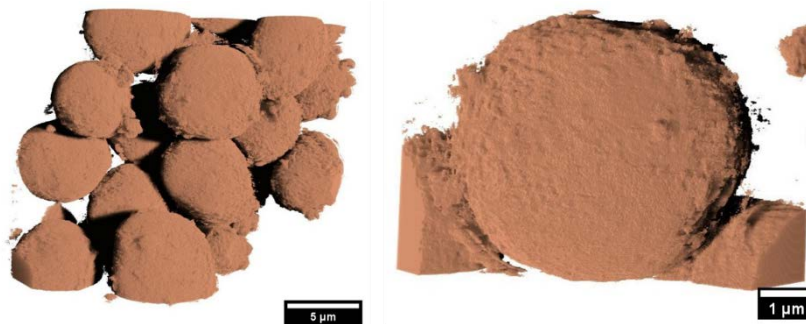
Deux précurseurs, fournis par l'entreprise Umicore, ont été utilisés pour la synthèse des oxydes lamellaires Li-rich. Le premier est un carbonate de Mn et Ni (65:35 % at., respectivement) obtenu par coprécipitation, le second est l'oxyde mixte de Mn et Ni obtenu par dégradation thermique (400°C, 10h) du carbonate. Les oxydes lamellaires Li-rich peuvent donc être obtenus par 2 voies de synthèse, soit en une seule étape en mélangeant directement le carbonate de métaux de transition avec le carbonate de lithium  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , soit en dégradant le précurseur carbonate lors d'une première étape et en mélangeant l'oxyde mixte ainsi obtenu avec  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  lors d'une seconde étape. Ces 2 voies passent par un traitement thermique à haute température (925°C, 10h, air) pour procéder à la lithiation. Pour mieux comprendre l'impact du procédé de synthèse sur la microstructure du matériau final, il est d'abord nécessaire d'étudier la

microstructure des précurseurs. Pour ce faire, le carbonate mixte Mn/Ni a été traité thermiquement dans différentes conditions de température (350°C, 400°C, 500°C, 600°C), de rampe de chauffe (1.5°C/min, 5°C/min) et de durée (5h, 10h), une analyse thermique ayant montré que le carbonate se décompose à partir de 300°C, avant d'être entièrement transformé en oxyde mixte vers 580°C. Par combinaison de ces différents paramètres, 12 matériaux ont été ainsi obtenus et caractérisés.

L'analyse structurale par diffraction des rayons X a révélé de grandes différences en fonction du précurseur et des conditions de synthèse, avec la formation de phases intermédiaires avant la dégradation totale des carbonates au-delà de 400°C en oxydes mixtes de type NiMnO<sub>3</sub> et NiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Si la surface spécifique ainsi que la taille des particules secondaires diminuent avec l'augmentation de la température, leur morphologie sphérique est conservée avec néanmoins des modifications de l'aspect de surface. Certains de ces précurseurs ont été sélectionnés pour synthétiser des séries de phases lithiées. La synthèse a été effectuée pour déterminer l'impact des précurseurs, conditions de synthèse, et notamment du ratio Li/M sur la structure et microstructure des poudres ainsi obtenues. L'ensemble de ces matériaux (précurseurs et phases lithiées) ont été analysés par nanoXCT, afin de quantifier en 3D la porosité ouverte et fermée, et la tortuosité des particules secondaires. Nous avons aussi localisé les métaux de transition dans les particules secondaires à l'aide des mesures en nanoXCT aux seuils K d'absorption du Ni et du Mn (8.36 keV et 6.55 keV, respectivement).



**Figure 1:** Images par microscopie électronique à balayage d'une coupe de l'échantillon de type M<sub>x</sub>O<sub>y</sub> (350°C, 10h, 5°C/min)



**Figure 2:** Volume 3D du même échantillon de type M<sub>x</sub>O<sub>y</sub> analysé par TXM

#### Références

- (1) P. Rozier, J-M. Tarascon, *J. Electrochem. Soc.* 162 (2015) A2490
- (2) H. Koga, L. Croguennec, M. Ménétrier, K. Douhil, S. Belin, L. Bourgeois, E., F. Weill, C. Delmas, *J. Electrochem Soc.* 160 (2013) A786
- (3) H. Koga, L. Croguennec, M. Ménétrier, P. Mannesiez, F. Weill, C. Delmas, *Journal of Power Sources* 236 (2013) 250
- (4) L. Wang, T. Liu, A. Dai, V. De Andrade, Y. Ren, W. Xu, S. Lee, Q. Zhang, L. Gu, S. Wang, T. Wu, H. Jin, J. Lu, *Nature Communications* 12 (2021) 5370

## Characterization of fluorinated electrode materials by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS): understanding of interface phenomena

Hani Farhat<sup>a</sup>, Oumaima Hatim<sup>b,e</sup>, Nicolas Louvain<sup>b</sup>, Katia Guerin<sup>c</sup>, Marc Dubois<sup>c</sup>, Lucille Gall<sup>d</sup>, Benoit Mortemard<sup>d</sup>, Dominique Foix<sup>a,e</sup>, Delphine Flahaut<sup>a,e</sup>.

<sup>a</sup> University of Pau & Pays Adour/E2S UPPA, IPREM UMR 5254, 64000 Pau, France.

<sup>b</sup> Institute Charles Gerhardt Montpellier 1919 Rte de Mende, 34293 Montpellier, France.

<sup>c</sup> University Clermont Auvergne, CNRS, ICCF F-63000 Clermont–Ferrand, France.

<sup>d</sup> Battery company SAFT33074 Bordeaux cedex, France

<sup>e</sup> Electrochemical Energy Storage Network (RS2E) CNRS 3459, F-80039, Amiens cedex, France

Lithium Nickel Manganese Oxide (LNMO) is a promising cathode material for next-generation lithium-ion batteries [1]. It has numerous advantages such as a three-dimensional spinel structure that improves the flow of lithium ions with open  $\text{Li}^+$  sites [2], high operating voltage ( $\sim 4.7$  V vs.  $\text{Li}/\text{Li}^+$ ), and energy density [3], with a theoretical capacity of  $147 \text{ mAh.g}^{-1}$  [1], making it an ideal cathode material for LIBs.

The surface structure evolution of this metal oxide has an impact on the electrochemical performance of lithium-ion batteries, as it affects the diffusion of  $\text{Li}^+$  ions and the stability of the electrode/electrolyte interface [4]. He et al. [4] have shown that the surface structure can evolve after cycling, from spinel phase to rock-salt after 105 cycles. A comprehensive study using X-ray absorption spectroscopy (XAS) and Selected Area Electron Diffraction (SAED) has revealed the migration of the Ni ions toward the surface from the bulk lattice with NiO formation and a structural change from a cubic  $Fd3m$  LNMO spinel to tetragonal  $I4_1/amd$   $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$  spinel when cycling between 5.0–1.5 V [5]. The  $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$  is highly unstable due to the John-Teller distortion of the  $\text{Mn}^{3+}$  and its easy dissolution during cycling.

Fluorination of LNMO has been identified as an effective method for tuning the electrode stability [6]. For example, conformal LiF stabilized interfaces can be created via electrochemical fluorination [7] and prevent cation dissolution. According to the literature, the synthesis of fluorinated LNMO can be achieved through a variety of methods, including sol-gel and post-annealing treatment [8], microwave-assisted sintering [9], and spray-drying [10]. In all cases, fluorination leads to a partial change of the cations environment at the surface [11].

In the GANDALF project, we achieved the surface fluorination of LNMO through an innovative *atomic-layer fluorination* process using  $\text{XeF}_2$ . A series of LNMO-Ft samples were prepared by the thermal decomposition of  $\text{XeF}_2$  using different fluorination times (Ft) ( $30 \text{ min} \leq \text{Ft} \leq 210 \text{ min}$ ). The preservation of the spinel structure after fluorination was confirmed by X-ray diffraction (XRD) and infrared spectroscopy (FTIR). The chemical composition of LNMO before and after fluorination was determined by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The analysis revealed the formation of the Li-F bond for  $\text{Ft} \geq 60 \text{ min}$ . After fluorination ( $\text{Ft} \geq 60 \text{ min}$ ) the partial change of the Mn environment was confirmed by the Mn3p spectra and shows the coexistence of  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$  on the surface and the energy shift in Ni3p suggested the presence of Ni-F bond. Analyzing the nonfluorinated LNMO electrode at the open circuit voltage for 6 hours and again after a charge/discharge cycle allowed investigation of the chemical composition of the *solid-electrolyte interface layer* (SEI). A comparison between the pristine LNMO electrode with the fluorinated one at  $\text{Ft} = 210 \text{ min}$  revealed the impact of the fluorination layer on the final chemical composition of the SEI.

References:

- [1] G. Ganas, G. Kastrinaki, D. Zarvalis, G. Karagiannakis, A.G. Konstandopoulos, D. Versaci, S. Bodoardo, *Mater. Today Proc.* 5 (2018) 27416.
- [2] H. Xu, H. Zhang, J. Ma, G. Xu, T. Dong, J. Chen, G. Cui, *ACS Energy Lett.* 4 (2019) 2871.
- [3] G. Liang, V.K. Peterson, K.W. See, Z. Guo, W.K. Pang, *J. Mater. Chem. A.* 8 (2020) 15373.
- [4] J. He, G. Melinte, M.S.D. Darma, W. Hua, C. Das, A. Schökel, M. Etter, A. Hansen, L. Mereacre, U. Geckle, T. Bergfeldt, Z. Sun, M. Knapp, H. Ehrenberg, J. Maibach, *Adv. Funct. Mater.* 32 (2022) 2207937.
- [5] F. Kong, G. Zhang, D. Wu, F. Sun, S. Tao, S. Chu, B. Qian, W. Chu, L. Song, *Chem. Eng. J.* 451 (2023) 138708.
- [6] H. Li, Y. Luo, J. Xie, Q. Zhang, L. Yan, *J. Alloys Compd.* 639 (2015) 346.
- [7] B.P. Thapaliya, A.Y. Borisevich, H.M. Meyer, X. Sun, C.A. Bridges, S. Dai, *Adv. Mater. Interfaces.* (2022) 2201600.
- [8] G. Du, Y. NuLi, J. Yang, J. Wang, *Mater. Res. Bull.* 43 (2008) 3607.
- [9] U. Nisar, S.A.J.A. Al-Hail, P.R. Kumar, J.J. Abraham, S.M.A. Mesallam, R.A. Shakoore, R. Amin, R. Essehli, S. Al-Qaradawi, 9 (2021) 2100085.
- [10] C.-P. Shih, M. Krajewski, P. Hasin, C.-H. Chen, C.-Y. Lee, J.-Y. Lin, *J. Alloys Compd.* 932 (2023) 167641
- [11] D. Kim, H. Shiiba, N. Zettsu, T. Yamada, T. Kimijima, G. Sánchez-Santolino, R. Ishikawa, Y. Ikuhara, K. Teshima, *NPG Asia Mater.* 9 (2017) 1398.



## Synthèse et caractérisation de nano Pérovskite fluorée $\text{NaFeF}_3$ pour des batteries au sodium

Romain GAY<sup>a,c</sup>, Jacob OLCHOWKA<sup>b,c,d</sup> Laurence CROGUENNEC<sup>b,c,d</sup>, Sophie CASSAIGNON<sup>a,c</sup>

<sup>a</sup> Sorbonne Université, CNRS, Laboratoire Chimie de la Matière Condensée de Paris LCMCP, 4 Place Jussieu, 75005 Paris, France

<sup>b</sup> ICMCB, CNRS, Université de Bordeaux, Bordeaux INP, 33608 Pessac Cedex, France

<sup>c</sup> RS2E, Réseau Français sur le Stockage Electrochimique de l'Energie, CNRS, 80039 Amiens Cedex 1, France.

<sup>d</sup> ALISTORE-ERI European Research Institute, CNRS, 80039 Amiens Cedex 1, France

Le besoin de stocker l'énergie est une question d'actualité majeure, pour assurer l'autonomie des dispositifs portatifs et des véhicules électriques et hybrides, mais aussi pour stocker les énergies intermittentes au cœur de la transition énergétique et écologique. Les technologies de batteries Li-ion répondent parfaitement à ces besoins. Néanmoins, les ressources limitées en lithium, principalement situées en Australie et en Amérique du Sud, font de lui un élément critique, et mettent donc une pression sur la technologie Li-ion. Les batteries Na-ion sont déjà envisagées comme des alternatives complémentaires aux batteries Li-ion. Elles pourraient être une solution au stockage stationnaire, par exemple. Même s'il est plus lourd que le lithium, son abondance rend le sodium attractif. En effet, il existe une grande variété de matériaux de type oxydes, phosphates, sulfates etc. qui peuvent être considérés comme matériaux d'électrode positive pour batteries Na-ion, car ils offrent des couples redox réversibles et des chemins de diffusion pour les ions  $\text{Na}^+$ . Mon travail de thèse s'inscrit dans cette problématique générale, et vise à développer de nouveaux matériaux actifs pour batteries Na-ion.

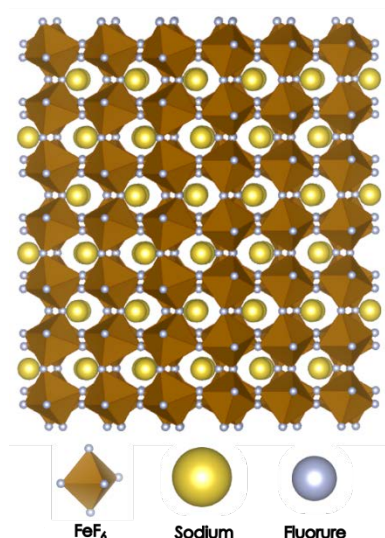


Figure 1. Structure de  $\text{NaFeF}_3$

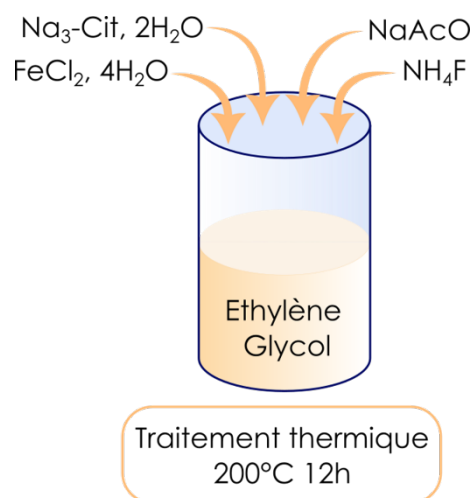


Figure 2. Schéma illustrant le procédé de synthèse du  $\text{NaFeF}_3$

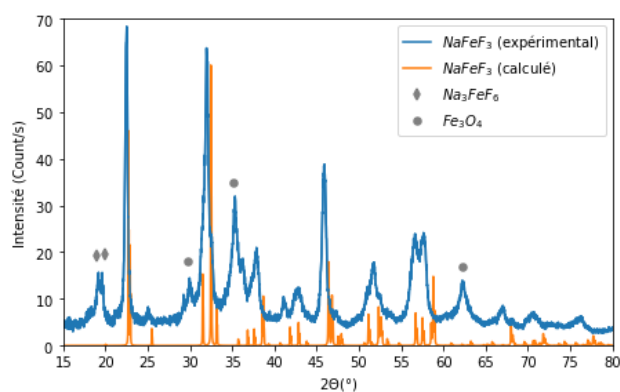


Figure 3. Diffractogramme enregistré à l'issue de la synthèse en autoclave de  $\text{NaFeF}_3$

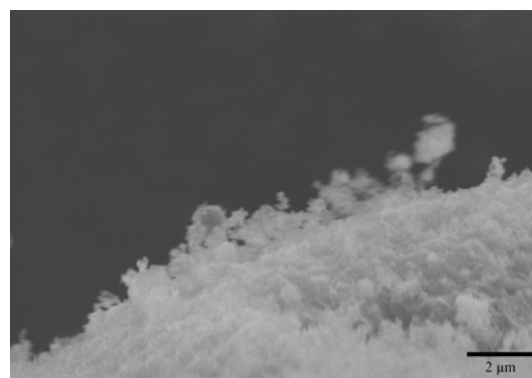


Figure 4. Image MEB des particules de  $\text{NaFeF}_3$

Nous nous sommes intéressés au matériau d'électrode positive  $\text{NaFeF}_3$ , encore peu décrit dans la littérature. Ce matériau de structure pérovskite (dont la structure est illustrée sur la figure 1) possède une capacité théorique de  $197 \text{ mAh.g}^{-1}$ . La forte abondance des éléments fer, sodium et fluor sur terre, et sa forte capacité théorique rend ce matériau très intéressant. Cependant, jusque-là, de faibles performances ont été rapportées pour  $\text{NaFeF}_3$ .<sup>1</sup> Toutefois, il a été montré qu'en réduisant la taille des particules de certains matériaux à l'échelle nanométrique, il était possible d'augmenter leur conductivité jusqu'à trois ordres de grandeur, ce qui améliore fortement les performances électrochimiques<sup>2,3,4</sup>. Mon travail de thèse a donc pour but dans un premier temps de synthétiser des nanoparticules de  $\text{NaFeF}_3$ , et d'étudier l'impact de leurs taille, morphologie et structure sur leurs propriétés électrochimiques. Pour pouvoir contrôler au mieux ces caractéristiques structurales et physico-chimiques, nous nous sommes placés dans des conditions de chimie douce. En se basant sur des synthèses de matériaux analogues ( $\text{NaCoF}_3$ <sup>5</sup>),  $\text{NaFeF}_3$  a été obtenu par voie solvothermale, dans l'éthylène glycol en présence de citrate de sodium, de fluorure d'ammonium, d'acétate de sodium et de chlorure de fer, en autoclave à  $200^\circ\text{C}$  pendant 12h, comme illustré sur la figure 2. Les poudres ainsi synthétisées ont été caractérisées par diffraction des rayons X (DRX) et par microscopie électronique à balayage (MEB).

Les premiers résultats ont montré la présence de  $\text{NaFeF}_3$  de structure pérovskite comme phase principale, mais également celle de la magnétite et de  $\text{Na}_3\text{FeF}_6$  comme impuretés (Figure 3). La présence de ces deux phases peut être imputée à l'oxydation partielle des ions fer(II) en fer(III) au cours de la synthèse. Les images MEB (figure 4) nous révèlent la formation d'agrégats faisant plusieurs dizaines de micromètre et composés de particules sphériques dont la taille est inférieure à 50 nm. Ceci est cohérent avec les résultats obtenus en DRX dont l'analyse nous permet de confirmer la structure de  $\text{NaFeF}_3$  ( $Pnma$ ,  $a \sim 5,65 \text{ \AA}$ ,  $b \sim 7,90 \text{ \AA}$ ,  $c \sim 5,50 \text{ \AA}$ ) et la taille moyenne des particules de l'ordre de 70 nm. Pour purifier la phase  $\text{NaFeF}_3$ , nous avons choisi d'utiliser un antioxydant (citrate de sodium ou oxalate de sodium), à différentes concentrations et pH.

- (1) J. Nava-Avendaño, M. E. Arroyo-de Dompablo et al, *Solid State Ionics*, 278 (2015) 106-113
- (2) R.H. Fang, J. Olchowka et al, *ACS Appl. Energy Mater.* 5 (2022) 1065-1075
- (3) Y. Yamada, T. Doi et al., *Journal of Power Sources*, 196 (2011) 4837-4841
- (4) K.V. Kravchyk, T. Zünd en al, *ACS Chem. Mater*, 30 (2018) 1825-1829
- (5) J. Chun, C. Jo et al., *Materials Letters*, 207 (2017) 89-92

## Matériaux de cathode recyclés pour les piles au lithium-soufre au mécanisme quasi-solide

Marius Jenny, Sébastien Liatard, Lionel Picard, Sylvie Génies  
Commissariat à l'énergie atomique et aux énergies alternatives (CEA-Liten)  
17 Avenue des Martyrs, 38000 Grenoble

Avec le développement de la mobilité électrique, il est nécessaire de s'affranchir des matériaux critiques et à fort impact environnemental, tels que le nickel et le cobalt. Le soufre semble être un matériau de choix pour répondre à cette problématique. Il est abondant, facilement récupérable en tant que déchet de l'industrie pétrolière [1] et offre une forte énergie spécifique théorique (2600 Wh/kg) [2]. Le soufre est donc un matériau de cathode prometteur, mais les cellules lithium-soufre (Li-S) présentent aussi quelques limites, de longévité notamment. Ces limites sont dues au mécanisme de dissolution – précipitation des espèces soufrées au cours du fonctionnement de la cellule dans les électrolytes classiques à base d'éther. La dissolution des espèces soufrées est à l'origine de nombreux problèmes auxquels les cellules Li-S font face : mécanisme navette, corrosion de l'anode, dégradation mécanique de la cathode, perte irréversible de matière active, autodécharge.

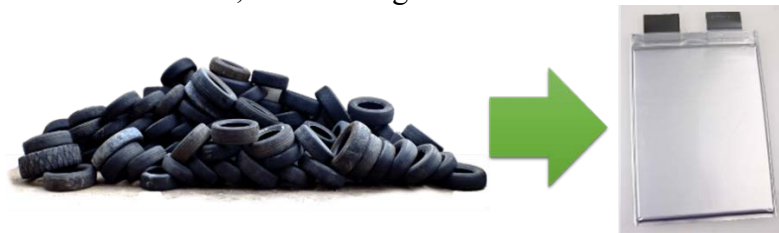


Figure 1 : Illustration des pneus comme matériau de départ

Afin de réduire encore l'impact environnemental des cathodes, nous avons pour objectif d'utiliser des pneus usagés comme matériau de départ. Ces derniers contiennent les composants principaux d'une cathode de batterie lithium-soufre : liant polymère, carbone et soufre. En enrichissant ces pneus en soufre et en carbone, il est possible de faire des cathodes viables pour les batteries lithium-soufre [3].

Dans le but de palier les problèmes posés par la solubilisation de la matière active au cours du fonctionnement de la cellule, nous envisageons d'inhiber leur dissolution en utilisant des électrolytes spécifiques, qui forceraient un mécanisme « quasi-solide » [4].

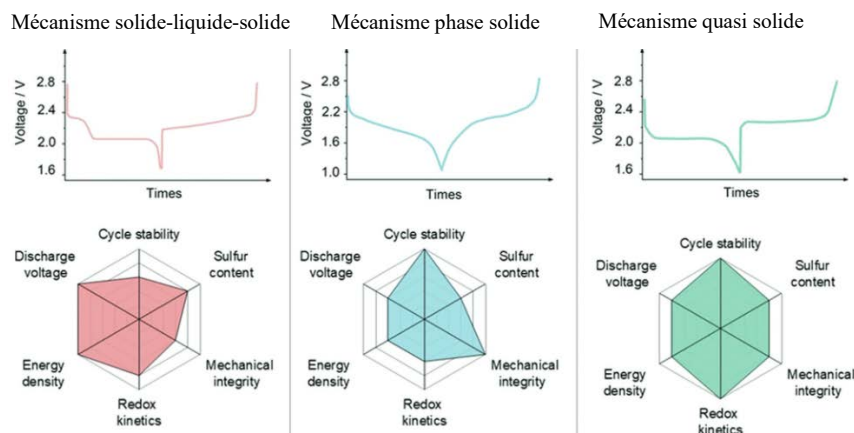


Fig 2 : Résumé des courbes de décharge caractéristiques et des performance générales des différents mécanismes dans les batteries Li-S [5].

En vue de pouvoir utiliser des pneus comme liants pour une cathode de lithium soufre, nous souhaitons dans un premier temps connaître leur composition. Nous avons à disposition plusieurs échantillons (pneu de moto, voiture, broyat industriel). Différentes analyses de caractérisation ont été menées sur ces derniers (MEB/EDS, FTIR et Analyse élémentaire). Ces analyses permettront de déterminer la nature et la proportion de charges inutiles au fonctionnement de la batterie. Nous pourrons ensuite extraire ces charges, puis comparer la composition des pneus traités aux valeurs initiales. Par la suite, nous procéderons à l'enrichissement en soufre de ces échantillons.

En parallèle, nous préparons des piles lithium-soufre de l'état de l'art afin d'établir une référence fiable. Ensuite, les premières piles lithium-soufre au mécanisme quasi-solide seront fabriquées. Nous souhaitons étudier ce mécanisme plus en détail, notamment en jouant sur la composition de l'électrolyte, et si possible en utilisant des techniques de caractérisation in-situ et à terme le coupler aux cathodes à base de pneus recyclé.

Les analyses au MEB/EDS ont permis de mettre en valeur la présence de charges inorganiques (Mg, Si, Zn) qui varie d'un échantillon à l'autre. Généralement, l'échantillon de pneu de moto a des quantités d'additifs plus faible que celui de pneu de voiture. Ces résultats ont été confirmés grâce à l'analyse élémentaire, qui met en avant une forte teneur en matière carbonée (polymère et noir de carbone) dans le pneu de voiture. Les analyses au FTIR ont montré que du styrène butadiène servait de polymère. Nous allons approfondir ces résultats avec des analyses ICP et DRX pour préciser la nature et la quantité exacte de matières inorganiques.

D'autre part, nous avons formulé différentes cathodes de batterie Li-S de l'état de l'art au format pile bouton CR2032. Les cathodes ne sont pas optimisées, mais présentent des performances prometteuses, avec une capacité spécifique supérieure à 1000 mAh/g aux premiers cycles et stable vers 800 mAh/h jusqu'à 20 cycles, pour une charge de 2.5 mg/cm<sup>2</sup>. Une fois que ces résultats seront reproductibles, nous commencerons l'étude de cellules au mécanisme quasi-solide. Nos résultats sont globalement préliminaires, mais offrent une bonne base pour la suite de nos recherches.

[1] W. J. Chung et al., Nature Chem, vol. 5, n° 6, (2013), p. 518

[2] Manthiram, A et al., Accounts of Chemical Research, 46(5), (2013), 1125-34

[3] Goodenough, J. B. et al., Energy and Environmental Science, 10(1), (2017), 86

[4] Nazar, L. F. et al., Nature Energy, 3(9), (2018), 783

[5] Li, X. et al., Small, vol. 18, n° 43, (2022), 2106970

## Stabilising Conversion Anodes with Solid Molecular Ionic Composite Electrolytes for Solid State Lithium Ion Batteries (SMICE-LI) : anode.

Lizon JOSEFOWICZ<sup>a</sup>, Soha ALDROUBI<sup>a</sup>, Nicolas LOUVAIN<sup>a</sup>

<sup>a</sup> ICGM, Univ Montpellier, CNRS, ENSCM, Montpellier, France

<sup>a</sup> Pôle Chimie Balard Recherche, 1919 route de Mende, 34293 Montpellier Cedex 5

Solid State Batteries (SSBs) represent the most promising "next-gen" chemistry for Li-based batteries<sup>1</sup>, as they combine the substantially increased energy density (>450Wh/kg) and improved safety that is needed to accelerate a societal shift from fossil fuels. Their development is currently stalled however, by challenges related to electrolyte performance at lower temperatures, and by problems controlling the efficient deposition and stripping of metallic lithium anodes. The SMICE-Li project proposes a new and entirely novel approach to address these problems, by combining high capacity conversion-type anode materials (CAMs) with a new class of solid state Li-ion electrolyte: A Solid Molecular Ionic Composite Electrolyte (SMICE).

Previous studies showed the potential of SnO<sub>2</sub> as lithium-ion anode material thanks to its environmental sustainability, natural abundance, and high theoretical capacity. Despite that, practical application of SnO<sub>2</sub> is limited because of its volume change and degradation during cycling<sup>1</sup>. To avoid these problems, researches were made on SnO<sub>2</sub> doping with transition elements such as Mn, Co and Fe. Iron showed the most promising results as it leads to an improvement of specific capacity, cycling stability and columbic efficiency<sup>2</sup>. Indeed, Fe facilitates lithium storage since it allows the reversible formation of lithium oxide.

The ink formulation for electrodes followed a general recipe : 75wt% Active material, 15wt% C45 carbon black and 10wt% CMC2200binder. However, after casting, doped SnO<sub>2</sub> electrodes showed drying cracks contrarily to pure SnO<sub>2</sub> electrode. The problem was fixed with slow drying methode.

SnO<sub>2</sub> and SnO<sub>2</sub>Fe electrodes were assembled in coin cells with EC/EMC 3:7 electrolyte and lithium metal. They were then tested in Galvanostatic and voltametric cyclinig.



Figure 1. SnO<sub>2</sub> and SnO<sub>2</sub>Fe electrodes

SMICE-Li will combine predictive modelling with fundamental interphase studies to tailor and match materials for best performance, with the objective of demonstrating the potential of an entirely new class of SSB that addresses the problems limiting current SSBs. We will present our work about anodes material and our methodology to study their capacity and cycling stability.

(1) W. Teng, Z. Lu, X. Li, X. Wang, J. Liu, J. Dong, D. Nan. *Electrochemistry Communications*, **141**, 2022, 107345



## Development and understanding of electroactive chalcogen materials for use in dense electrodes of rechargeable lithium batteries.

Maelle Marchand-Nowak<sup>a</sup>, Laurent Calvez<sup>a</sup>, Louisiane Verger<sup>a</sup>, Pierre-Etienne Cabelguen<sup>b</sup>,  
Enora Lavanant<sup>b</sup>, David Le Coq<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Équipe Verres et Céramiques, Institut des Sciences Chimiques de Rennes  
263 Av. Général Leclerc, 35700 Rennes

<sup>b</sup>Umicore Grenoble

54 Av. Rhin et Danube, 38100 Grenoble

Today, with the development of renewable energies as well as the electrification of vehicles, the energy storage market continues to grow up. Thus, since 1859 until today, many generations of batteries have been developed. From the lead-acid battery to the Li-ion battery, energy densities have always increased to obtain smaller, lighter and more efficient batteries<sup>1</sup>. However, Li-ion batteries using liquid electrolytes which flood the market currently, are problematic in terms of safety and recyclability. The all-solid-state Li-ion batteries are promising candidates for the next generation of batteries allowing to increase densities and to improve safety and recycling. However, the problems at the active material/solid electrolyte interfaces in these batteries remain a key point to be improved to surpass the current batteries<sup>2</sup>. In typical composite cathode, this solid-solid interface has a complex geometry making its control challenging (Figure 1.a). In this work, we are interested by diffusion-dependent cathodes that drastically simplify the geometry of the system<sup>3</sup> (Figure 1.b). Different processes for the synthesis of the titanium disulfide, which is a material known for cathodes application<sup>4</sup>, are carried out. At first, a method using a sealed silica tube method under vacuum and a heating in a rocking furnace was implemented. At second, a synthesis by mechanical milling was investigated. A comparison of these two routes will be done based on XRD, granulometry, MEB analyses.

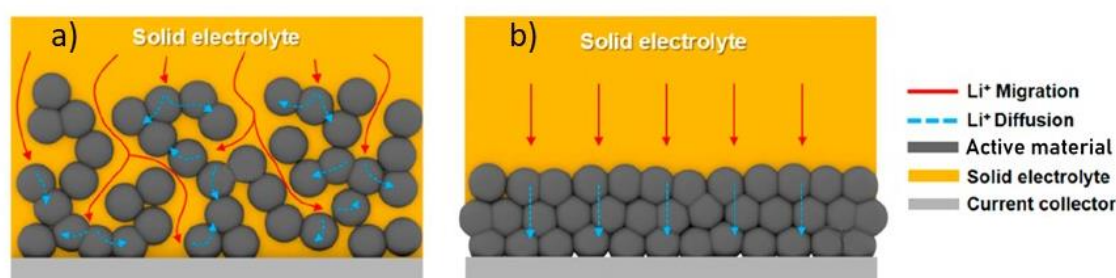


Figure 1: Scheme of an all-solid-state (a) composite cathode and (b) diffusion-dependent cathode<sup>3</sup>.

### References:

- (1) Tarascon, J.-M.; Armand, M. Issues and Challenges Facing Rechargeable Lithium Batteries. *Nature* 2001, 414 (6861), 359–367.
- (2) Nie, K.; Hong, Y.; Qiu, J.; Li, Q.; Yu, X.; Li, H.; Chen, L. Interfaces Between Cathode and Electrolyte in Solid State Lithium Batteries: Challenges and Perspectives. *Front. Chem.* 2018, 6.

- (3) Kim, J. Y.; Park, J.; Lee, M. J.; Kang, S. H.; Shin, D. O.; Oh, J.; Kim, J.; Kim, K. M.; Lee, Y.-G.; Lee, Y. M. Diffusion-Dependent Graphite Electrode for All-Solid-State Batteries with Extremely High Energy Density. *ACS Energy Lett.* 2020, 5 (9), 2995–3004.
- (4) Kim, J. Y.; Park, J.; Kang, S. H.; Jung, S.; Shin, D. O.; Lee, M. J.; Oh, J.; Kim, K. M.; Zausch, J.; Lee, Y.-G.; Lee, Y. M. Revisiting TiS<sub>2</sub> as a Diffusion-Dependent Cathode with Promising Energy Density for All-Solid-State Lithium Secondary Batteries. *Energy Storage Mater.* 2021, 41, 289–296.



## **Augmentation de la densité tapée de $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ par broyage mécanique, bonne ou mauvaise idée ?**

Gaël Minart<sup>a,b</sup>, Laurence Croguennec<sup>a,b,d</sup>, Marie-Anne Dourges<sup>c</sup>,

Christine Labrugère-Sarroste<sup>e</sup>, Jacob Olchowka<sup>a,b,d</sup>

<sup>a</sup> Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux, UMR CNRS 5026, F-3600 Pessac, France

<sup>b</sup> RS2E, Réseau Français sur le Stockage Electrochimique de l'Énergie, FR CNRS 3459, France

<sup>c</sup> Institut des Sciences Moléculaires - Université de Bordeaux, CNRS UMR 5255, 33405 TALENCE, France

<sup>d</sup> ALISTORE-ERI European Research Institute, FR CNRS 3104, 80039 Amiens Cedex France

<sup>e</sup> PLACAMAT, UAR 3626, Université de Bordeaux, CNRS, 33600 Pessac, France

$\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$  (NVPF) est l'un des matériaux d'électrodes positives parmi les plus attractifs pour batteries Na-ion. En effet, une extraction réversible de  $2 \text{Na}^+$  par unité formulaire à un potentiel moyen de 3.95 V vs  $\text{Na}^+/\text{Na}$  permet à NVPF d'atteindre une densité d'énergie massique élevée (500 Wh/Kg) et comparable à celle de  $\text{LiFePO}_4$ <sup>1</sup>. De plus, sa structure polyanionique permet une excellente tenue en cyclage et une bonne conservation de la capacité à haut régime, ce qui en fait un matériau d'électrode de choix pour des applications nécessitant des charges rapides. NVPF@C (NVPF dont les particules sont enrobées de carbone) est généralement synthétisé à partir d'un mélange stœchiométrique de NaF et  $\text{VPO}_4$ @C par voie céramique à haute température, donnant lieu à un matériau polycristallin avec des particules micrométriques et une faible densité tapée ( $\sim 1 \text{ g/cm}^3$  contre 2 à  $3 \text{ g/cm}^3$  pour des oxydes lamellaires)<sup>2</sup>.

L'idée de cette étude est donc de chercher à réduire la taille des particules de NVPF grâce à un broyage mécanique post-synthèse dans le but d'augmenter sa densité tapée et d'en étudier les impacts sur le matériau (taille des particules, état de la surface, cristallinité, etc...) et ses performances électrochimiques. Pour ce faire, NVPF@C a été synthétisé en grande quantité par voie céramique et une partie de celui-ci a subi des broyages mécaniques de 60 ou 90 minutes. En deçà de 60 minutes, le broyage n'était pas assez homogène. Au-delà de 90 minutes, la taille des particules n'évoluait quasi plus, des temps de broyage très longs risquaient donc d'endommager le matériau. Notre étude démontre que le broyage a un effet notable avec une réduction à la fois de la taille des particules et des cristallites (Figure 1 a-b), ce qui a permis d'augmenter la densité tapée d'environ 40% pour un broyage de 90 minutes ( $1 \text{ g/cm}^3$  versus  $1,4 \text{ g/cm}^3$  après broyage).

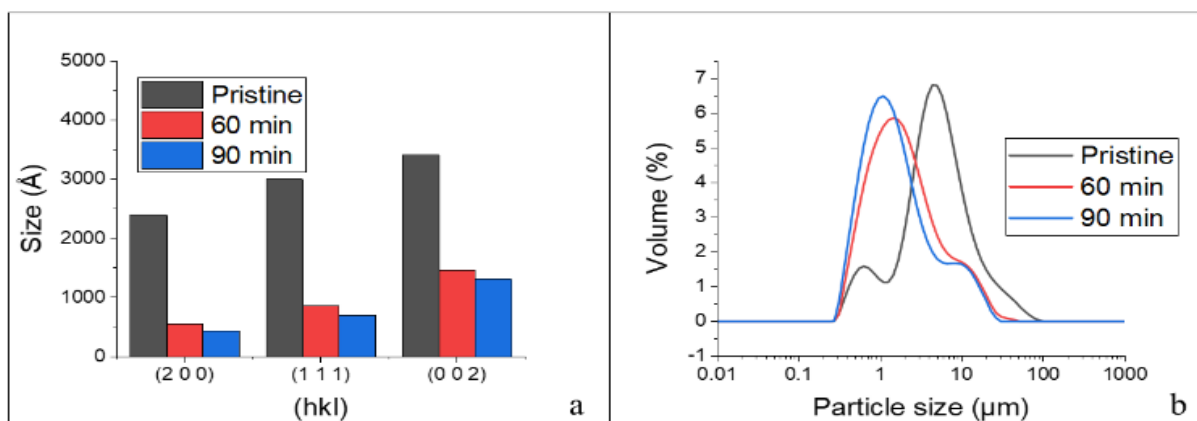


Figure 1 : a) Taille des cristallites selon 3 directions cristallographiques, b) Distribution de la taille des agrégats obtenue par granulométrie laser

De plus, nous montrerons que la réduction de la taille des particules/cristallites n'a pas d'effet négatif sur la stabilité thermique des matériaux quels que soient leurs états de charge. Cependant les études électrochimiques démontrent que cette amélioration s'est faite au détriment des performances électrochimiques avec une diminution de la capacité spécifique, de la rétention de capacité pour des charges rapides et une augmentation de la dégradation après l'autodécharge (Figure 2 a-c).

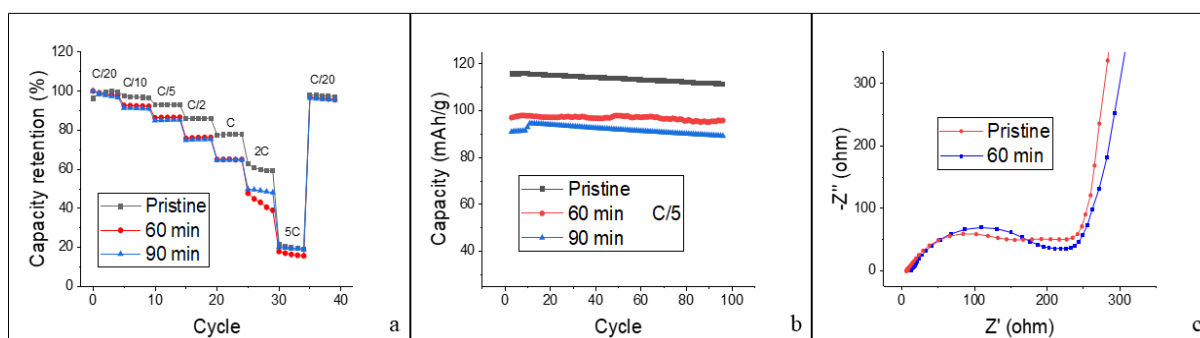


Figure 2 : a) Comparaison de la rétention de capacité de NVPF à différents régimes de cyclage, b) Comparaison de la rétention de capacité en cyclage prolongé à C/5, c) Diagramme de Nyquist des NVPF initial et broyé 60 min

Pour comprendre cet impact sur les performances électrochimiques, une étude de cartographie Raman, des analyses XPS et BET seront également présentés pour d'étudier l'impact du broyage sur le revêtement de carbone, l'état de surface du matériau et sa microporosité.

### Références :

- (1) FANG, Runhe, OLCHOWKA, Jacob, PABLOS, Chloé, *et al. Batteries & Supercaps*, 2022, vol. 5, no 1, p. e202100179.
- (2) MOISEEV, Ivan A., SAVINA, Aleksandra A., PAVLOVA, Alina D., *et al. Energy Advances*, 2022, vol. 1, no 10, p. 677-681.

## Fundamental understanding of the behavior under aging of concentrated aqueous electrolytes for batteries

Malaurie Paillot<sup>a</sup>, Alan Wong<sup>a</sup>, Sergey Denisov<sup>b</sup>, Bénédicte Montigny<sup>c</sup>, Patrick Soudan<sup>d</sup>,  
Mehran Mostafavi<sup>b</sup>, Magali Gauthier<sup>a</sup>, Sophie Le Caër<sup>a</sup>

<sup>a</sup> NIMBE, CEA, CNRS, Université Paris-Saclay  
CEA Saclay, 91191 Gif sur Yvette Cedex, France

<sup>b</sup> ICP, UMR 8000 CNRS – Université Paris Saclay  
F-91405 Orsay Cedex, France

<sup>c</sup> Laboratoire de Physico-Chimie des Matériaux et des Electrolytes pour l’Energie  
Université Francois Rabelais, Parc Grandmont, F-37200, France

<sup>d</sup> Nantes Université, CNRS, Institut des matériaux de Nantes Jean Rouxel  
IMN, Nantes, F-44000 France

The problem of energy storage has been a major issue in the ecological transition for more than ten years. Although dominant, the Li-ion technology, which has been marketed since 1990, has still room for improvement, particularly in terms of energy density, lifespan, safety and environmental footprint. Aqueous electrolytes could provide a low-cost, non-toxic and safer technology. However, their energy density is limited by the narrow thermodynamic stability window of water (1.23 V). The concept of concentrated aqueous electrolytes has completely changed this vision with the discovery of the so-called water-in-salt electrolyte (WISE), obtained by dissolving a large amount of salt in water. These electrolytes can be depicted as few water molecules surrounded by cations and anions forming ion pairs. This change of solvation structure compared to standard electrolytes (salt solvated by water) increases the electrochemical stability window. Nevertheless, there is no clear view of the behaviour under aging of concentrated aqueous electrolytes and fundamental questions are still pending [1]. Understanding how the different interactions between water molecules and ions evolve as a function of concentration would help to understand the degradation reaction mechanisms and improve this type of electrolyte.

Studying these electrolytes by radiolysis provides an accelerated chemical approach [2] to obtain a deeper understanding of the degradation reactions at stake and assess the viability of these electrolyte solutions. The aging process with radiolysis is much shorter than the electrochemical one and mimics the products of salt and solvent degradation observed during long battery operation [3]. We implemented radiolysis combined with spectroscopic analyses to study different water-in-salt electrolytes based on LiTFSI (Lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide) and in the end to propose degradation mechanisms. Irradiation was provided thanks to the accelerated electrons of the ALIENOR linear accelerator located at NIMBE, Université Paris Saclay. Gases produced after irradiation were identified using gas chromatography coupled to mass spectrometry (GC-MS). Moreover, if present, H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> could be quantified thanks to micro-gas chromatography ( $\mu$ -GC). Gas analysis is of utmost importance because the presence of gas is a source of irreversibility and of degradation products. Using radiolytic yields, i.e. the amount of gas formed per energy deposited in the matter, the gases formed could be compared quantitatively. For example, the evolution of the amount of H<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> gases in the case of LiTFSI/H<sub>2</sub>O electrolyte (Figure 1) shows the decrease of the availability of water molecules to degrade and form H<sub>2</sub> when the molality increases, while the salt present in large amount degrades and forms CO<sub>2</sub>.

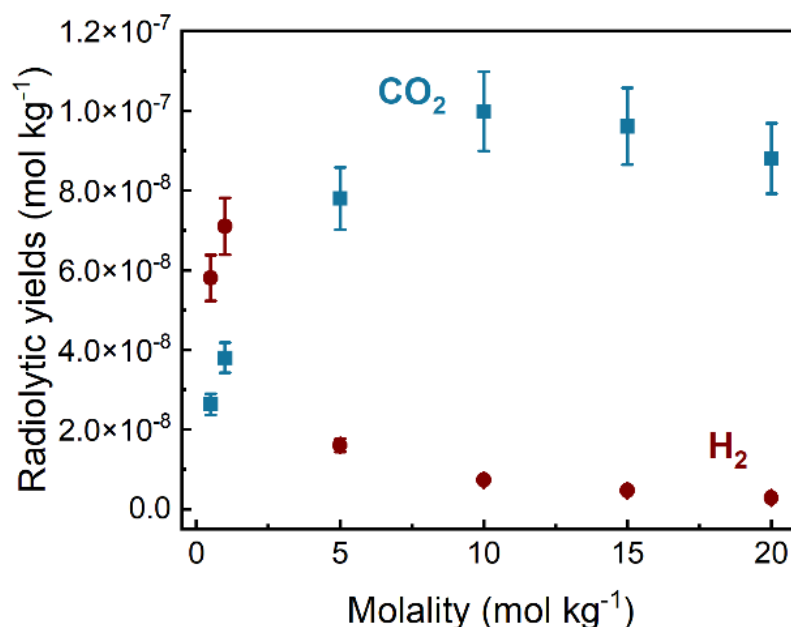


Figure 1: Evolution of the H<sub>2</sub> (red circles) and CO<sub>2</sub> (blue squares) radiolytic yields as a function of the molality of the LiTFSI/H<sub>2</sub>O solution.

Radiolysis also allows studying these solutions at very different timescales. Thus, picosecond pulse radiolysis experiments carried out on the ELYSE platform of the Institut de Chimie Physique (Université Paris Saclay) were performed and allowed monitoring the behavior of the hydrated electron in solutions of different molalities. These experiments gave insights into the effect of salt concentration on the decay kinetics of the solvated electron. The stable products formed in the liquid and in the gas phase at different molalities were then analysed in order to propose reaction mechanisms in these WISEs under sollicitation. Finally, the degradation products identified after radiolysis will be compared with those produced by electrochemistry using a cell adapted for gas analysis.

Références :

- (1) D. Aurbach, Z. Lu, A. Schechter, Y. Gofer, H. Gizbar, R. Turgeman, Y. Cohen, M. Moshkovich, E. Levi, *Nature* 407 (2000) 724.
- (2) D. Ortiz, I. Jiménez Gordon, J.-P. Baltaze, O. Hernandez-Alba, S. Legand, V. Dauvois, G. Si Larbi, U. Schmidhammer, J.-L. Marignier, J.-F. Martin, et al., *ChemSusChem*, 8 (2015) 3605.
- (3) F. Varenne, J. P. Alper, F. Miserque, C. S. Bongu, A. Boulineau, J.-F. Martin, V. Dauvois, A. Demarque, M. Bouhier, F. Boismain, et al., *Sustainable Energy Fuels* 2 (2018) 2100.

## Ordered oxygen vacancies in lithium-rich rocksalt-derived oxides

Arnaud Perez<sup>a,\*</sup>, Andrij Vasylenko<sup>a</sup>, T. Wesley Surta<sup>a</sup>, Hongjun Niu<sup>a</sup>, Luke M. Daniels<sup>a</sup>, Laurence J. Hardwick<sup>a,b</sup>, Matthew S. Dyer<sup>a</sup>, John B. Claridge<sup>a</sup> and Matthew J. Rosseinsky<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Department of Chemistry, University of Liverpool, Crown Street, Liverpool, L69 7ZD, UK

<sup>b</sup> Stephenson Institute for Renewable Energy, University of Liverpool, Chadwick Building, Peach Street, Liverpool, L69 7ZF, UK

\*Now at Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée de Paris (LCMCP), Sorbonne Université, CNRS (UMR 7574), 4 place Jussieu, 75005 Paris, France

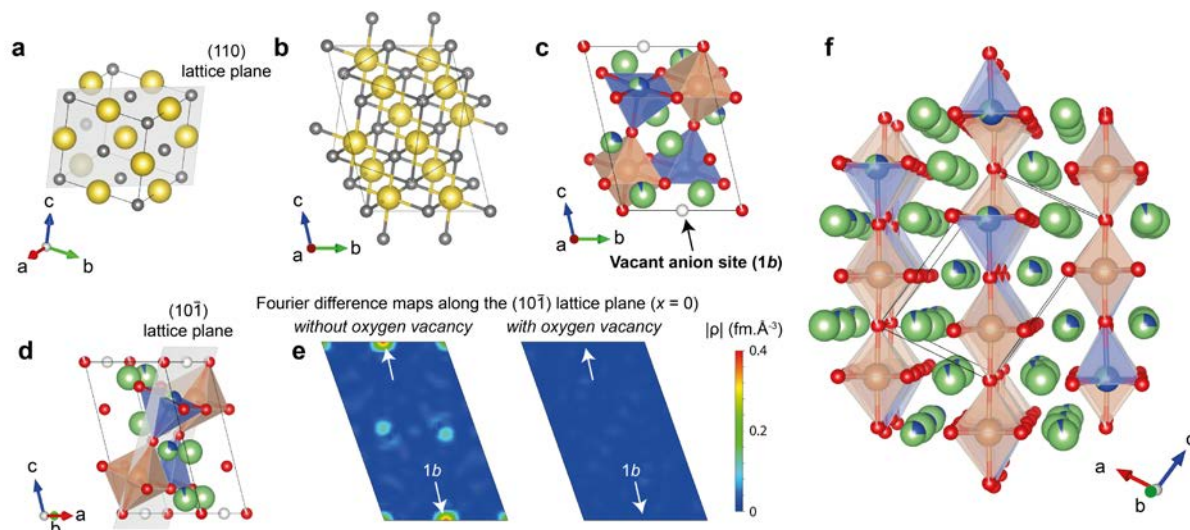
Li-rich rocksalt oxides with formula  $\text{Li}_{1+x}\text{M}_{1-x}\text{O}_2$  ( $\text{M}$  = transition metal) are interesting candidates as high-energy density cathode materials for next-generation Li-ion batteries because they present extremely diverse structures and compositions. The discovery of the reversible redox activity of oxygen anions in these materials represents an important paradigm shift in that field as it gives rise to a large increase of the specific capacity.<sup>1,2</sup> However, this increase in capacity is often accompanied by several shortcomings linked to stabilization mechanisms for oxide anions upon their oxidation. In particular, the release of gaseous oxygen is a particularly important problem as it results in irreversible capacity loss and penalizing structural modifications such as densification of the surface of materials,<sup>3-5</sup> or complete amorphization in the most extreme cases.<sup>6</sup>

In this work,<sup>7</sup> the formation of structures with oxygen vacancies is taken as an opportunity to discover new structure types related to the Li-rich rocksalt oxides, with formula  $\text{Li}_4\text{MM}'\text{O}_{6-x}\square_x$ , where  $\text{M}$  and  $\text{M}'$  cations must be selected in order to favor the formation of oxygen vacancies during synthesis rather than during electrochemical oxidation.

A characteristic feature of the ideal cubic close-packed rocksalt structure is to contain as many cations as anions (Figure 1a). In order to prepare materials containing oxygen vacancies while preserving the cation/anion ordering of the rocksalt structure, we took inspiration from the field of double perovskites in which careful selection of transition metal and synthesis conditions led to the successful preparation of materials with controlled oxygen vacancy content (e.g.  $\text{Sr}_2\text{CoSbO}_{6-x}$ ,  $\text{Ca}_2\text{MnNbO}_{6-x}$ )<sup>8-10</sup>.

A new rocksalt-derived structure type was stabilized by selecting divalent Cu and pentavalent Sb cations to favor the formation of oxygen vacancies during synthesis (Figure 1). This structure was also obtained with Ni/Sb and Co/Sb cation pairs by carefully tuning the synthesis conditions.

The crystal structure of the new  $\text{Li}_4\text{CuSbO}_{5.5}\square_{0.5}$  phase contains ordered oxygen vacancies, which are confirmed by the combined Rietveld refinement of synchrotron and neutron powder diffraction data and indirectly from spectroscopic evidence for divalent copper. Only one in twelve oxygen sites is unoccupied in the lattice, which represents the lowest concentration of ordered oxygen vacancies reported in a Li-rich rocksalt oxide. The cation and oxygen sites order to maximize the distance between vacancies, requiring two inequivalent hexagonal sublattice planes to fully describe the vacancy order. Cationic repulsion between highly charged cations comes only second to the ordering of oxygen vacancies.



**Figure 1** : Structure of  $\text{Li}_4\text{CuSbO}_{5.5}$ . The atomic ordering is derived from the NaCl rocksalt structure, represented here in the cubic cell setting (a) and in the triclinic setting (b) corresponding to the structure of  $\text{Li}_4\text{CuSbO}_{5.5}$  (c). Sodium and chlorine atoms are in yellow and grey, respectively. Lithium, copper, antimony, oxygen atoms and oxygen vacancies are in green, blue, brown, red and white, respectively. The presence of oxygen vacancies ordered in the  $(10\bar{1})$  lattice plane (d), corresponding to the  $(110)$  lattice plane of the parent cubic structure (a), is confirmed by Fourier difference maps using synchrotron and neutron diffraction data. Nuclear density maps along the  $(10\bar{1})$  lattice plane using the ND bank 1 are compared with and without the presence of oxygen in site 1b (e). Site 1b is highlighted by white arrows. (f) Perspective view of the structure, with polyhedra shown only around copper and antimony atoms in the  $(10\bar{1})$  lattice planes containing the antimony atoms and oxygen vacancies.

These results offer new insight into the crystal chemistry of Li-rich rocksalt oxides, which could lead to a better understanding of defect formation in this structural family. This work also has implications on the understanding of charge compensation mechanisms for current high-energy density cathode materials. This is particularly true concerning the recent focus on disordered rocksalt oxides, made of divalent cations and  $d^0$  cations such as  $\text{Nb}^{5+}$ ,  $\text{Sb}^{5+}$ ,  $\text{Ta}^{5+}$  to increase the Li content.<sup>11,12</sup> The cationic disorder in those compounds is expected to statistically yield oxygen sites with a higher redox activity, but it could also result in localized oxygen vacancies, undetectable at first sight. Integrating the possibility for the presence of oxygen vacancies in theoretical models and structural analysis for this family of material may help to shed new light on their complex charge compensation mechanisms.

#### References :

- (1) Assat, G. et al. *Nat. Energy* **2018**, 3 (5), 373–386. <https://doi.org/10.1038/s41560-018-0097-0>.
- (2) Ben Yahia, M. et al. *Nat. Mater.* **2019**, 18 (5), 496–502. <https://doi.org/10.1038/s41563-019-0318-3>.
- (3) Armstrong, A. R. et al. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128 (26), 8694–8698. <https://doi.org/10.1021/ja062027+>.
- (4) Tran, N. et al. *Chem. Mater.* **2008**, 20 (15), 4815–4825. <https://doi.org/10.1021/cm070435m>.
- (5) Wu, Y. et al. *J. Mater. Chem. A* **2015**, 3 (10), 5385–5391. <https://doi.org/10.1039/C4TA06856D>.
- (6) Perez, A. J. et al. *Nat. Energy* **2017**, 2 (12), 954. <https://doi.org/10.1038/s41560-017-0042-7>.
- (7) Perez, A. J. et al. *Inorg. Chem.* **2021**, 60 (24), 19022–19034. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.1c02882>.
- (8) Primo-Martín, V. et al. *J. Solid State Chem.* **2001**, 157 (1), 76–85. <https://doi.org/10.1006/jssc.2000.9041>.
- (9) Vasala, S. et al. *Prog. Solid State Chem.* **2015**, 43 (1), 1–36. <https://doi.org/10.1016/j.progsolidstchem.2014.08.001>.
- (10) Kruth, A. et al. *J. Mater. Chem.* **1998**, 8 (11), 2515–2520. <https://doi.org/10.1039/A804865G>.
- (11) Twu, N. et al. *Nano Lett.* **2015**, 15 (1), 596–602. <https://doi.org/10.1021/nl5040754>.
- (12) Yabuuchi, N. et al. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2015**, 112 (25), 7650–7655. <https://doi.org/10.1073/pnas.1504901112>.

## Investigation of the anti-Ruddlesden-Popper structure as a cathode material for Na-ion batteries

Jacinthe Gamon<sup>a</sup> & Arnaud Perez<sup>a,\*</sup>, Leanne A. H. Jones<sup>a,b</sup>, Zanella Marco<sup>a</sup>, Luke M. Daniels<sup>a</sup>, Rhun E. Morris<sup>a</sup>, Tang C. Chiu<sup>c</sup>, Tim D. Veal<sup>a,b</sup>, Laurence J. Hardwick<sup>a,b</sup>, Matthew S. Dyer<sup>a</sup>, John B. Claridge<sup>a</sup>, and Matthew J. Rosseinsky<sup>a</sup>

<sup>a</sup> University of Liverpool, Crown Street, Liverpool, L69 7ZD, UK

<sup>b</sup> Stephenson Institute for Renewable Energy, University of Liverpool, Chadwick Building, Peach Street, Liverpool, L69 7ZF, UK

<sup>c</sup> DIAMOND Light source, Harwell Science and Innovation Campus, Didcot, Oxfordshire OX11 0DE, UK

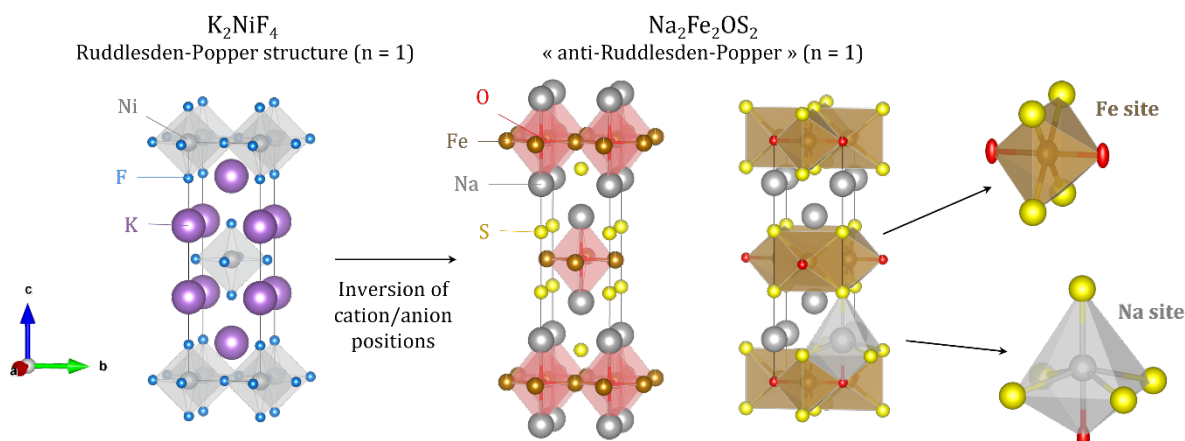
\*Now at Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée de Paris (LCMCP), Sorbonne Université, CNRS (UMR 7574), 4 place Jussieu, 75005 Paris, France

In the context of developing energy storage technologies with more abundant elements, Na-ion batteries stand as a cheaper and more durable alternative compared to current Li-ion technology (upper continental crust abundance (ucca) of Na is significantly higher than that of Li (2.567 wt% vs. 0.0022 wt%, respectively)<sup>1</sup>). It is therefore a promising route to diversify technology for grid or local storage applications that do not require high energy density.

While many studies focus on the substitution of cations within an oxide or polyanionic lattice, the combination of two anions in one structure type offers alternative ways to modulate structure and properties using exclusively abundant elements.<sup>2</sup> Hetero-anionic materials containing anions of different sizes and electronegativity tend to form layered structures,<sup>3</sup> favorable for chemical intercalation, in which each cation bonds to one of the anions according to their preferred chemical interactions.<sup>4-7</sup> The use of oxyfluorides as cathode materials is an active field of research,<sup>8</sup> as the higher electronegativity of fluoride ions leads to high voltage electrode materials. Less electronegative anions, such as chalcogenides (Ch = S<sup>2-</sup>, Se<sup>2-</sup>), are more easily oxidized than oxides, favoring Ch<sup>2-</sup> anionic redox activity<sup>9</sup> and higher capacities but lower electrochemical potential.<sup>10</sup> The presence of highly polarizable chalcogenide anions is also a strong advantage to increase electronic conductivity, which often limits the electrochemical properties in oxide systems.

Through careful synthesis optimization, a new Na<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>OS<sub>2</sub> phase was prepared by two different routes: high temperature solid-state synthesis and simple mechanochemical synthesis.<sup>11</sup> The phase comprises an amorphous and a crystalline part with an anti-K<sub>2</sub>NiF<sub>4</sub> structure (Figure 1), corresponding to the n = 1 member of the homologous anti-Ruddlesden–Popper [AX][ABX<sub>3</sub>]<sub>n</sub> series.<sup>12</sup> The stability in contact with air and electrochemical properties vs Na and hard carbon electrodes were investigated.

Na<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>OS<sub>2</sub> is the first example of a cathode material for Na-ion batteries with an anti-Ruddlesden–Popper structure. A specific energy of 160 W.h.kg<sup>-1</sup> is obtained between 0 and 3 V in a full cell configuration using a hard carbon anode and can be increased above 200 W.h.kg<sup>-1</sup> if the loss of Na during SEI formation on the hard carbon is compensated. This system is therefore interesting for large scale storage applications particularly as it consists only of elements amongst the most abundant on the planet.



*Figure 1 : The “anti-Ruddlesden-Popper” ( $n = 1$ ) structure of  $Na_2Fe_2OS_2$  derives from the well-known Ruddlesden–Popper ( $n = 1$ )  $K_2NiF_4$  by inversion of cationic and anionic positions. The layered structure of  $Na_2Fe_2OS_2$  and heteroleptic environment of Fe and Na are highlighted.*

We developed a simple and scalable mechanosynthesis approach that not only works under inert atmosphere but also under dry air, so that preparation and processing of the material can take place in dry rooms which are already commonly used to assemble commercial Li-ion cells. The promising properties of  $Na_2Fe_2OS_2$  highlight the potential of new oxysulphides, and more generally new multiple anion materials, as cathode materials for metal-ion batteries.

The anti-Ruddlesden–Popper structure itself presents a large chemical flexibility for the discovery of new phases, with the potentiality to replace/combine iron with other transition metal cations, use larger anions than sulphur and to extend the homologous series  $[SNa]^-$  ( $[SO(Fe_2Na)]^+$ )<sub>n</sub> beyond  $n = 1$ , by compensating charges of both layers through the substitution with lower valence cations or lower oxidation state anions.

Controlling the physical properties of materials based on anion substitution instead of, or together with, cation substitution can help to drastically reduce the environmental impact of technologically relevant materials in all domains of materials science.

#### References :

- (1) Yaroshevsky, A. A. *Geochem. Int.* **2006**, *44* (1), 48–55. <https://doi.org/10.1134/S001670290601006X>.
- (2) Harada, J. K. et al. *Adv. Mater.* **2019**, *31* (19), 1805295. <https://doi.org/10.1002/adma.201805295>.
- (3) Kabbour, H. et al. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130* (26), 8261–8270. <https://doi.org/10.1021/ja711139g>.
- (4) Clarke, S. J. et al. *Chem. Mater.* **2003**, *15* (26), 5065–5072. <https://doi.org/10.1021/cm034762f>.
- (5) Figueiredo, M. O. *Inorganica Chim. Acta* **1987**, *140*, 161–164. [https://doi.org/10.1016/S0020-1693\(00\)81076-2](https://doi.org/10.1016/S0020-1693(00)81076-2).
- (6) Clarke, S. J. et al. *Inorg. Chem.* **2008**, *47* (19), 8473–8486. <https://doi.org/10.1021/ic8009964>.
- (7) Charles, N. et al. *Chem. Mater.* **2018**, *30* (10), 3528–3537. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.8b01336>.
- (8) House, R. A. et al. *Energy Environ. Sci.* **2018**, *11* (4), 926–932. <https://doi.org/10.1039/C7EE03195E>.
- (9) Dugast, A. et al. *Solid State Ion.* **1981**, *5*, 375–378. [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(81\)90271-X](https://doi.org/10.1016/0167-2738(81)90271-X).
- (10) Saha, S. et al. *Nat. Energy* **2019**, *4* (11), 977–987. <https://doi.org/10.1038/s41560-019-0493-0>.
- (11) Gamon, J. et al. *J. Mater. Chem. A* **2020**, *8* (39), 20553–20569. <https://doi.org/10.1039/D0TA07966A>.
- (12) Ruddlesden, S. N. et al. *Acta Crystallogr.* **1957**, *10* (8), 538–539. <https://doi.org/10.1107/S0365110X57001929>.



## Fast charging of batteries with silicon based anodes. Study of failure mechanism by NMR *operando*

Raphaël Praud<sup>a,b,c</sup>, Élodie Salager<sup>b,c</sup>, Vincent Sarou-Kanian<sup>b,c</sup>, David Sicsic<sup>a</sup>, Michaël Deschamps<sup>b,c</sup>

<sup>a</sup> Renault, DEA-IR

Technocentre Renault, 1 place Georges Besse, 78280 Guyancourt

<sup>b</sup> CEMHTI

1D avenue de la Recherche Scientifique, 45100 Orléans

<sup>c</sup> Réseau sur le Stockage Electrochimique de l'Énergie (RS2E)

33 rue Saint-Leu - 80039 Amiens

Silicon is a material thought to replace graphite as anode material for two main reasons. First, the way it reacts with lithium allows it to reach a theoretical capacity of 3570 mAh compared to 370 mAh for graphite.<sup>1</sup> Then, its potential versus  $\text{Li}^+/\text{Li}$  is slightly higher than graphite, so it reduces the risk of lithium plating that damages the battery and lowers its efficiency.

Despite these qualities, silicon suffers of its high swelling rates (up to 325% compared to initial state)<sup>2</sup>. It generates failures such as particles break or isolation after few cycles. Then, the newly created particles increase the surface available for the formation of SEI (solid electrolyte interface) and so consume lithium. This swelling also leads to decohesion between silicon particles and conductive elements such as carbon black and so reduces the overall conductivity<sup>3</sup>. To reduce these damages, it is possible to play on several levers on the cell - like structuring the cell at nano-scale, having blends or using self-healed binders – or on the cycling protocol – such as not completely cycling the cell or using different speed of charge-.

These levers at cycling level are our main concern. Our goal is to identify the mechanisms while fast charging with a spectroscopic technique, NMR (Nuclear Magnetic Resonance), coupled with cell cycling (also called *operando*). Two formats of cells are used in *operando* NMR : pouch cells in plastic casing and “Swagelok”. The first, introduced by Chevallier *et al*<sup>4</sup>, allows having no metallic components and being closer to industrial cells. Nevertheless, these cells are fragile<sup>5</sup> and harder to produce. The second one consists of two conductive disks, in contact with the electrodes and separated with a separator. They are then put in a plastic tube and sealed. This format has the advantage to be easily assembled and more robust than pouch cells, but the small size of the electrodes make them less representative of commercial cell than pouches.

As in our hands the pouch cells are less reproducible, we chose to collaborate with a cell maker to get industrial cells. Indeed, electrochemistry is sensitive to cell fabrication, so commercial ones should increase the repeatability for a higher number of cycles and from one cell to another. As commercial cells are made with metallic casing, there is a loss of signal due to the repulsion of time-dependent magnetic fields by conductors (skin effect). The conductivity of the casing lowers the NMR radio-frequency field, which lowers the NMR signal. Therefore, we determined this signal loss with different configurations (material of casing, with or without electrodes and kind of electrolyte). We compared two different kind of pouches: an aluminised one and non-metallic one. We studied the effects of a positive electrode  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$  deposited on aluminium and silicon on copper current collector and for two solutions: 1 mol.L<sup>-1</sup> aqueous solution of LiCl and a classical electrolyte (1 mol.L<sup>-1</sup> solution of  $\text{LiPF}_6$  in carbonates).



Figure 1 : On left side four of the different pouch studied. The first one is full of LiCl, the second and the third ones contains both two electrodes of silicon deposited on copper and filled with LiCl. The last one is the industrial cell. On the right the coil used for our experiments.

- (1) Obrovac, M. N.; Christensen, L.; Le, D. B.; Dahn, J. R. Alloy Design for Lithium-Ion Battery Anodes. *J. Electrochem. Soc.* **2007**, *154* (9), A849. <https://doi.org/10.1149/1.2752985>.
- (2) Schmidt, H.; Jerliu, B.; Hüger, E.; Stahn, J. Volume Expansion of Amorphous Silicon Electrodes during Potentiostatic Lithiation of Li-Ion Batteries. *Electrochemistry Communications* **2020**, *115*, 106738. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2020.106738>.
- (3) Gutierrez, M.; Morcrette, M.; Monconduit, L.; Oudart, Y.; Lemaire, P.; Davoisne, C.; Louvain, N.; Janot, R. Towards a Better Understanding of the Degradation Mechanisms of Li-Ion Full Cells Using Si/C Composites as Anode. *Journal of Power Sources* **2022**, *533*, 231408. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2022.231408>.
- (4) Chevallier, F.; Letellier, M.; Morcrette, M.; Tarascon, J.-M.; Frackowiak, E.; Rouzaud, J.-N.; Béguin, F. In Situ  $^7\text{Li}$ -Nuclear Magnetic Resonance Observation of Reversible Lithium Insertion into Disordered Carbons. *Electrochem. Solid-State Lett.* **2003**, *6* (11), A225. <https://doi.org/10.1149/1.1612011>.
- (5) Poli, F.; Kshetrimayum, J. S.; Monconduit, L.; Letellier, M. New Cell Design for In-Situ NMR Studies of Lithium-Ion Batteries. *Electrochemistry Communications* **2011**, *13* (12), 1293–1295. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2011.07.019>.

## Peut-on combiner puissance et énergie ? Étude de l'ingénierie de l'électrode graphite

C. Renais<sup>1</sup>, F. Alloin<sup>1</sup>, C. Villeveille<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Univ. Grenoble Alpes, Univ. Savoie Mont Blanc, CNRS, Grenoble INP, LEPMI, 38000 Grenoble, France

corentin.renais@grenoble-inp.fr

La volonté d'une transition écologique à l'échelle internationale s'accroissant, elle induit une demande accrue de systèmes de stockage d'énergie. A ce jour, les batteries Li-ion offrent une densité d'énergie importante, cependant celles-ci souffrent encore d'un manque de densité de puissances (charges rapides). Ces deux paramètres clés étant antagonistes, i.e. l'augmentation de la densité de puissance réduit la densité d'énergie et vice-versa, des stratégies doivent être développées pour palier à cette faiblesse. Avant d'explorer de nouvelles chimies (Na, tout-solide, ...), il est important de continuer les optimisations sur le système actuel en particulier sur l'ingénierie de l'électrode de graphite, limitante en termes de cinétique. Nous distinguerons l'impact de plusieurs paramètres sur les densités de puissance et d'énergie : le loading de l'électrode (qui doit être important pour garder l'aspect haute densité d'énergie), la taille des particules de graphite (qui détermine la diffusion du lithium en phase solide), la porosité des électrodes (qui joue un rôle clé sur le transport ionique), et enfin la percolation électronique de l'électrode<sup>1</sup>.

Dans ce poster, nous allons exposer notre stratégie qui consiste en l'élaboration d'électrodes de graphite combinant énergie et puissance, en imposant un fort loading à l'électrode et en évaluant l'impact de la taille des particules (6  $\mu\text{m}$  et 15  $\mu\text{m}$  de taille de particule D90) et de la porosité. Des tests électrochimiques dit « CC-CV » (Constant Current – Constant Voltage) sont utilisés avec des vitesses de cyclages différentes. Comme le montre la Figure 1, la première partie du cyclage galvanostatique (CC) est sensible aux cinétiques évoquées plus haut. Tandis que la deuxième partie, en cyclage potentiostatique (CV) avec limitation temporelle, est en condition thermodynamique. En présence de cinétiques rapides, la première étape est suffisante pour atteindre la capacité maximale de l'électrode comme représenté en Figure 1. En revanche lorsque les cinétiques atteignent leurs limites, le cyclage galvanostatique ne suffit plus pour atteindre la capacité totale de l'électrode, l'étape potentiostatique prend alors le relais pour compléter la charge<sup>2</sup>.

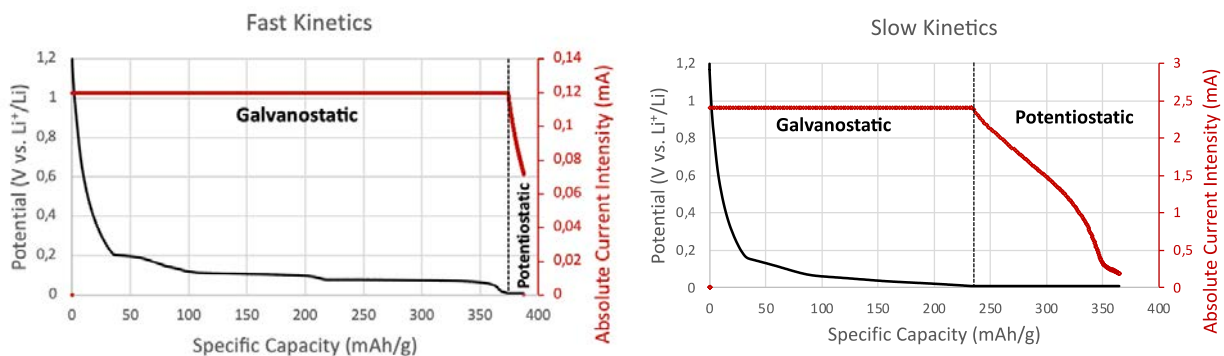


Figure 1 : Protocole de cyclage de type CC-CV appliqué sur des électrodes de graphite, charge lente en C/10, charge rapide en 2C.

Le protocole de cyclage évoqué plus haut a été mis en place sur des électrodes de graphite de 6  $\mu\text{m}$  en augmentant la vitesse de cyclage de C/10 à 2C avec 4 cycles de charge/décharge pour chaque vitesse, tout en modulant la porosité (de 70% à 25%). En comparant la proportion de capacité obtenue sur l'étape potentiostatique pour différentes porosités, nous pouvons apprécier l'impact de la porosité sur la densité de puissance, plus la proportion de capacité obtenue en régime potentiostatique est basse et plus l'électrode accepte les régimes rapides. Selon la Figure 2, les porosités de 54% et 40% semblent plus efficaces que des porosités extrêmes telles que 70% ou 25%. Contrôler la porosité de l'électrode permet d'optimiser la diffusion des ions lithium en phase solide et liquide pour une taille de particules de 6  $\mu\text{m}$ .

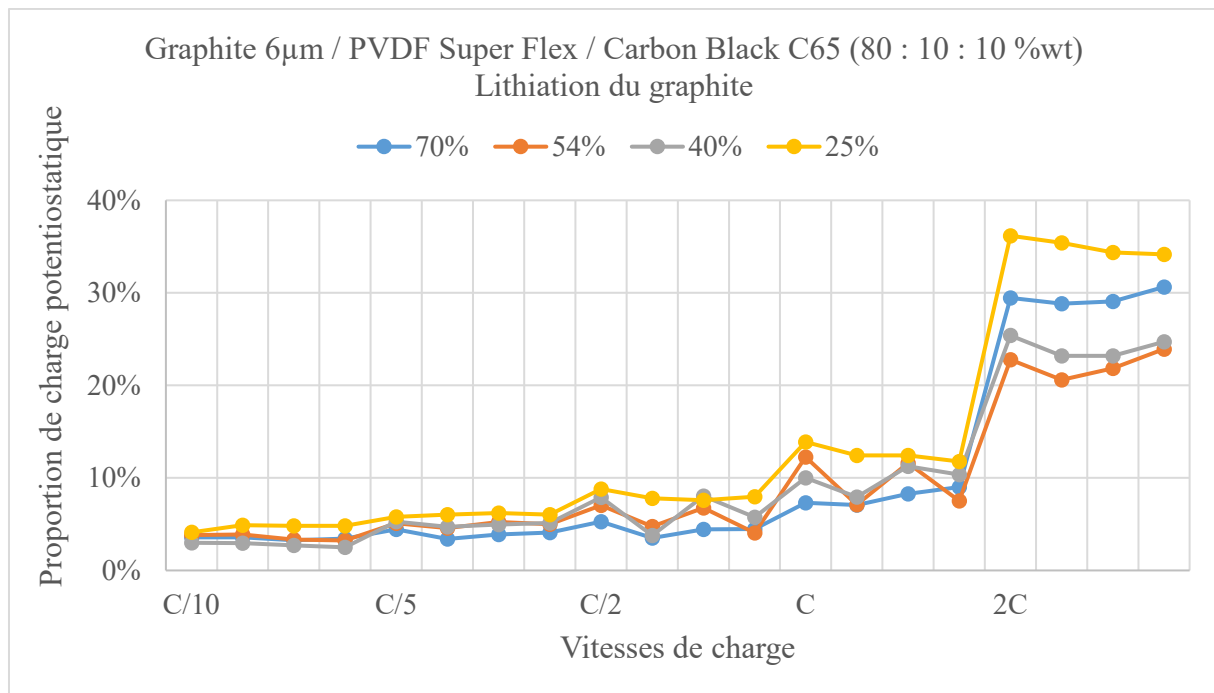


Figure 2 : Évolution de la proportion de capacité obtenue en régime potentiostatique avec l'augmentation des vitesses de charge pour différentes porosités d'électrode.

Ces résultats de cyclages seront discutés dans le poster pour des tailles de particules de 6  $\mu\text{m}$  et 15  $\mu\text{m}$  pour différentes porosités dans l'objectif d'atteindre un compromis densité d'énergie et de puissance. L'impact du cycle de formation, et en particulier, de la SEI (Solid Electrolyte Interphase) sera également discuté.

- (1) K. Zaghib, F. Brochu, A. Guerfi, K. Kinoshita ; Journal of Power Sources, Vol 103, 140-146.
- (2) S. Zhang ; Journal of Power Sources, Vol 161, 1385-1391.

## Criblage d'électrolytes de batteries lithium-ion par radiolyse

Yanis Souid<sup>a</sup>, Nathalie Herlin-Boime<sup>a</sup>, Sophie Le Caër<sup>a</sup>

<sup>a</sup> DRF/IRAMIS/NIMBE UMR 3685

CEA/Saclay, 91191 Gif-sur-Yvette Cedex

Université Paris-Saclay

Dans le contexte de la transition énergétique, les batteries lithium-ion sont particulièrement intéressantes puisque ce sont des dispositifs de stockage très efficaces de l'énergie (1). Ces systèmes doivent être fiables, robustes et sûrs pour une durée d'utilisation qui doit être la plus étendue possible. Pour cela, la compréhension des phénomènes de vieillissement à l'œuvre est cruciale. Parmi toutes les parties du système sujettes au vieillissement, l'électrolyte a une importance majeure et l'étude de son comportement est donc essentielle. Les performances des batteries peuvent être améliorées lorsque la formulation de l'électrolyte est optimisée (2). Ainsi, des additifs sont très souvent ajoutés dans l'électrolyte. Etant donné la grande variété d'additifs possibles, il est important de pouvoir identifier rapidement les plus efficaces.

La formation de produits en phase liquide ou gazeuse lors de la décomposition de l'électrolyte pendant le cyclage des batteries est un mécanisme de dégradation de la batterie et nous avons montré que la radiolyse est un outil puissant pour une identification rapide de ces produits (3-5). En effet, les espèces réactives générées dans une solution d'électrolyte irradié sont les mêmes que celles obtenues pendant le fonctionnement d'une batterie. Cette technique permet donc de mimer le vieillissement sous électrolyse, mais à des échelles de temps bien plus courtes (de l'ordre de quelques minutes à quelques heures), comparé aux temps nécessaires au vieillissement des batteries (allant de quelques semaines à plusieurs mois) (3-5).

L'objectif de ce travail consiste donc à utiliser l'approche radiolyse pour réaliser des études de criblage d'électrolyte. Pour ce faire, nous nous sommes basés sur les travaux de D. Wang *et al* qui montrent l'influence de la présence d'additifs sur les propriétés électrochimiques d'un électrolyte lors du cyclage d'une batterie (6).

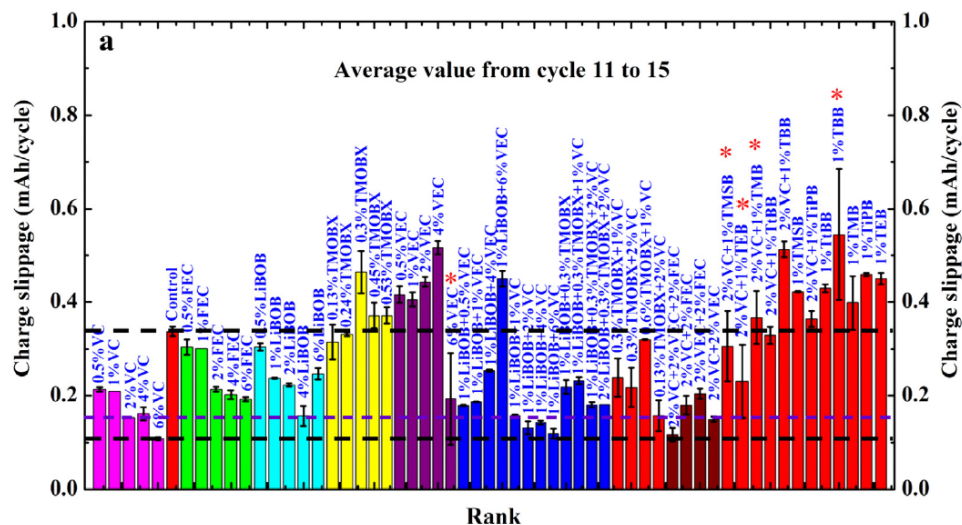


Figure 1 : Figure extraite de la référence (6). Cette figure est reproduite avec l'autorisation d'Elsevier. Cette figure montre l'influence de la présence d'additifs sur la perte de capacité moyenne entre les cycles 11 et 15 de batteries.

Dans cette étude, les batteries sont classées suivant leur perte de charge entre deux cycles de charge/décharge et cela permet d'obtenir les meilleurs additifs (*i.e.* ceux conduisant à la plus faible perte de charge). Cette perte est un marqueur de la dégradation de la batterie attribuée à la production de gaz, la formation de l'interphase entre l'électrode négative et l'électrolyte (SEI) et sa résistance.

Dans le présent travail, la production de gaz après irradiation de différents électrolytes a été retenue comme marqueur des processus de dégradation. Parmi les gaz générés, la production de dihydrogène s'est révélée être un critère pertinent, qui a permis pour la première fois une comparaison directe avec les expériences en batterie décrites ci-dessus et montre un classement identique (6). L'effet de la présence et de la teneur de différents additifs dans les mélanges a été étudié et des mécanismes de réaction seront présentés et discutés (7).

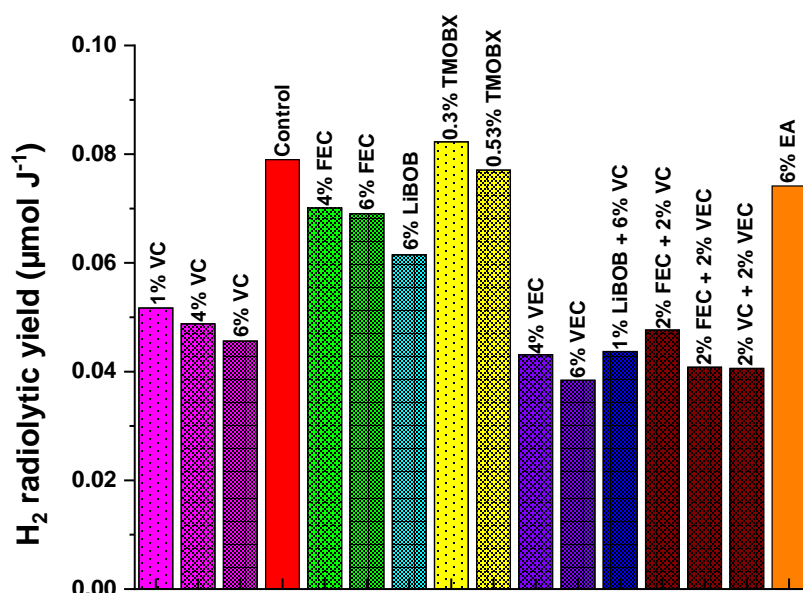


Figure 2 : Evolution du rendement radiolytique de production de  $H_2$ , exprimé en  $\mu\text{mol J}^{-1}$ , en fonction de la quantité et de la nature de l'additif dans l'électrolyte. L'électrolyte de référence est constitué d'un mélange de carbonate d'éthyle et de méthyle et de carbonate d'éthylène (EMC/EC (3/7 v/v)) avec 1M d'hexafluorophosphate de lithium ( $\text{LiPF}_6$ ). Le code couleur est le même que celui utilisé par J.R. Dahn et ses collaborateurs (6). Un autre additif (non étudié dans la référence (6)) a également été étudié dans le présent travail (acétate d'éthyle, EA). Il est représenté dans la partie droite de la figure avec une couleur orange (7).

## Références :

- (1) Larcher, D., Tarascon, J.-M. et al Nature Chemistry, 2015, Vol. 7, p. 19-29.
- (2) Cekik-Laskovic, I., Von Aspern, N., Imholt L et al., Electrochemical Energy Storage, 2019, p 1-64.
- (3) Ortiz, D., Steinmetz, V., Durand, D et al., Nature Communications, 2015, Vol. 6, p. 6950.
- (4) Ortiz, D., Jiménez Gordon, I., Baltaze, J-P et al., ChemSusChem, 2015, Vol. 8, p 3605-3616.
- (5) Wang, F., Varenne, F., Ortiz, D et al., ChemPhysChem, 2017, Vol. 18, p. 2799-2806.
- (6) Wang, D., Sinha, R., Petibon R et al., Journal of Power Sources, 2014, Vol. 251, p. 311-318
- (7) Levieux-Souid, Y., Martin, J.F., Moreau, P., et al., Small Methods, 2022, Vol. 6, p. 2200712

## PROGRAMME DU GFECI 2023

	Lundi 27 mars	Mardi 28 mars	Mercredi 29 mars	Jeudi 30 mars
8 :30		Introduction GFECI 2023		
8 :40		<b>INV1 : Elodie SALAGER</b>	<b>INV3 : Laurent CARIO</b>	<b>INV4 : Camélia GHIMBEU</b>
9:20	O1 : Jean-Claude BADOT O2 : Benjamin MERCIER-GUYON O3 : Rita BADDOUR-HADJEAN	O14 : Eunice MUMBA MPANGA O15 : Quentin DEVILLE O16 : Armance SAGOT	O25 : Pascale CHENEVIER O26 : Claire HEROLD O27 : Lucie SPEYER	
10:20	<i>Pause-café</i>	<i>Pause-café</i>	<i>Pause-café</i>	
11 :00	O4 : Varun KUMAR O5 : Julien SARMET O6 : Guillaume ZERBIB O7 : Patrick GERLACH	O17 : Jesus Alberto BARRERAS URUCHURTU O18 : Matheus LEAL DE SOUZA O19 : Maxime SORRIAUX O20 : Aïman JRONDI	O28 : Tassadit OUANECHÉ O29 : Jean-Baptiste GUY O30 : Célia DOUBLET	
12 :20	<i>Déjeuner sur place</i>	<i>Déjeuner sur place</i>	<i>Déjeuner sur place</i>	Conclusion GFECI 2023 et remise des prix <i>Déjeuner sur place</i>
14 :00	<b>INV2 : Matthieu SAUBANERE</b>			<b>Départ des participants</b>
14 :40	O8 : Thibaut JOUSSEAUME O9 : Olivier CROSNIER O10 : Ouraima HATIM	<b>Après-midi libre</b>		
15 :40	<i>Pause-café</i>			
16 :20	O11 : Armando AVILA CARDENAS O12 : Cédric HAON O13 : Boluwatife IGBAROLA	O21 : William BERTHOU O22 : Adrien FAUCHIER MAGNAN O23 : Rafael BIANCHINI NUERNBERG O24 : Lucas TRASSART		
17:20	Accueil des participants à partir de 17h	Communications flash posters		
18:00	Session poster			
19 :00		<b>Assemblée générale du GFECI</b>		
20 :00	<i>Dîner sur place</i>	<i>Dîner sur place</i>	<i>Dîner de gala sur place</i>	